



Клындюк А.И.



# Поверхностные явления и дисперсные системы



Минск 2011

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**А. И. Клындюк**

# **ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

*Допущено  
Министерством образования Республики Беларусь  
в качестве учебного пособия для студентов  
высших учебных заведений  
по химико-технологическим специальностям*

Минск 2011

УДК 378.147.88+544.77(075.8)  
ББК 24.6я73  
К51

Рецензенты:  
кафедра химии Белорусского национального  
технического университета (доктор химических наук,  
профессор, заведующий кафедрой *В. Н. Яглов*);  
кандидат химических наук, доцент, заместитель декана  
химического факультета по научной работе,  
доцент кафедры физической химии  
Белорусского государственного университета *Т. А. Савицкая*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Клындюк, А. И.**

К51 Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. И. Клындюк. – Минск : БГТУ, 2011. – 317 с.  
ISBN 978-985-530-054-1.

В пособии изложены основные закономерности физической химии дисперсных систем и поверхностных явлений; учение о поверхностных силах и адсорбции, устойчивости, стабилизации и структурообразовании в дисперсных системах. Рассмотрены физикохимия высокомолекулярных соединений, мицеллообразование и методы получения дисперсных систем. Описаны молекулярно-кинетические, оптические, электрические и реологические свойства дисперсных систем различных типов (порошки, суспензии, эмульсии, аэрозоли и др.).

УДК 378.147.88+544.77(075.8)  
ББК 24.6я73

ISBN 978-985-530-054-1

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2011  
© Клындюк А. И., 2011

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Поверхностные явления и дисперсные системы» считается завершающей в общехимическом образовании студентов, которые обучаются по специальностям 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции». Объектами изучения этой дисциплины являются гетерогенные системы с высокоразвитой поверхностью раздела фаз (дисперсные системы), а также разнообразные процессы, протекающие в таких системах в межфазном поверхностном слое (поверхностные явления).

Знание закономерностей протекания поверхностных явлений в дисперсных системах различных типов, способов получения, стабилизации и разрушения этих систем, а также их физико-химических свойств необходимо для эффективного управления технологическими процессами, решения вопросов по защите окружающей среды и охране труда, а также для контроля качества промышленных и продовольственных товаров, которые в подавляющем большинстве представляют собой дисперсные системы. Многие характеристики различных изделий зачастую определяются не только природой веществ, входящих в их состав, но и природой, а также дисперсностью образующих эти изделия дисперсных систем.

Адсорбция и адгезия, смачивание и растекание, капиллярные и электрические явления, коагуляция и седиментация, набухание и застудневание – все эти и многие другие поверхностные явления сопровождают получение, транспортировку, эксплуатацию и хранение промышленных изделий и продуктов питания.

Данное учебное пособие состоит из введения и трех частей: «Поверхностные явления», «Получение, устойчивость и свойства дисперсных систем» и «Виды дисперсных систем». Во введении кратко охарактеризован предмет и его основные понятия, а также рассмотрены основные этапы развития коллоидной науки.

В первой части подробно описаны различные поверхностные явления, которые могут протекать как в дисперсных системах, так и на протяженных межфазных границах. Важнейшие фундаментальные закономерности протекания различных процессов (адсорбция, адгезия, смачивание и т. д.) на границе раздела фаз представлены в виде количественных соотношений, что позволяет глубже раскрыть физический смысл рассматриваемых явлений и определить области применимости полученных соотношений.

Во второй части изложены методы получения (диспергирование, конденсация и пептизация) дисперсных систем, их молекулярно-кинетические, электрические, оптические и реологические свойства; большое внимание уделено вопросам агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем, путям и способам их регулирования (в том числе с использованием представлений фундаментальной теории устойчивости и коагуляции лиофобных дисперсных систем Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека).

В третьей части систематизирована информация о дисперсных системах с жидкой (суспензии, эмульсии, жидкие пены), газообразной (аэрозоли, порошки, а также активно изучаемые в последние годы нанотрубки) и твердой дисперсионной средой (твердые пены, капиллярно-пористые тела и композиты). Дополнительно в третьей части описаны свойства растворов высокомолекулярных соединений и белков, поскольку эти растворы, являясь истинными, обладают, тем не менее, набором коллоидно-химических свойств, что в какой-то степени роднит их с дисперсными системами.

Материал изложен в доступной форме, рассматриваемые формулы и уравнения, как правило, представлены в виде, удобном для их практического использования. Большое внимание уделено единообразию и согласованности обозначений и определений, что должно помочь студентам усвоить материал, а также составить целостную картину изучаемой дисциплины. В издании приведены многочисленные конкретные примеры, которые призваны проиллюстрировать практическую значимость курса, а также облегчить дальнейшее использование полученных знаний при изучении дисциплин специальности и в последующей профессиональной деятельности.

Для удобства использования учебное пособие снабжено списком принятых сокращений и обозначений основных величин, именным и предметным указателями, а также перечнем основных

формул и уравнений, который должен помочь студентам при выполнении практических расчетов.

Пособие подготовлено в соответствии с типовой учебной программой по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы», утвержденной 27.12.2009 г. Министерством образования Республики Беларусь (регистрационный № ТД-І.286/тип), и учебной программой по этой же дисциплине, утвержденной 25.05.2009 г. (регистрационный № УД-094/баз).

Автор благодарен рецензентам – кафедре химии Белорусского национального технического университета (доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой В. Н. Яглов) и заместителю декана химического факультета по научной работе, доценту кафедры физической химии Белорусского государственного университета Т. А. Савицкой, а также коллегам по кафедре физической и коллоидной химии Белорусского государственного технологического университета за ценные советы и предложения, способствовавшие улучшению книги. Все замечания читателей по поводу содержания и оформления пособия будут приняты автором с благодарностью и учтены в дальнейшей работе.

# ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН

АП – адгезионная прочность  
АСПИ – адсорбционный слой противоионов  
АУ – агрегативная устойчивость  
БАВ – биологически активные вещества  
БД – броуновское движение  
ВМС – высокомолекулярное соединение  
ВПТ – вязкопластическое тело  
ВУТ – вязкоупругое тело  
ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс  
ГОС – гидрофильно-олеофильное соотношение  
ДОЕ – динамическая обменная емкость  
ДС – дисперсная система  
ДСПИ – диффузный слой противоионов  
ДСр – дисперсионная среда  
ДФ – дисперсная фаза  
ДЭС – двойной электрический слой  
ЗК – зона коагуляции ДС  
ЗУ – зона устойчивости ДС  
ИВТ – идеально вязкое тело  
ИПТ – идеально пластическое тело  
ИУТ – идеально упругое тело  
КА – компактный агрегат  
КК – концентрационная коагуляция  
ККМ – критическая концентрация мицеллообразования  
ККС – критическая концентрация структурообразования  
ККС – конденсационно-коагуляционная структура  
КП – когезионная прочность  
КС – коагуляционная структура  
КСУ – кинетическая седиментационная устойчивость

КЧ – коллоидная частица  
НК – нейтрализационная коагуляция  
ОВР – окислительно-восстановительная реакция  
ОНТ – оксидные нанотрубки  
ПАА – полиакриламид  
ПАВ – поверхностно-активное вещество  
ПВС – поливиниловый спирт  
ПИ – противоионы  
ПИВ – поверхностно-инактивное вещество  
ПНВ – поверхностно-неактивное вещество  
ПОИ – потенциалопределяющие ионы  
ПЭИ – полиэтиленимин  
ПЭО – полиэтиленоксид  
ПЯ – поверхностные явления  
САП – спеченный алюминиевый порошок  
СДР – седиментационно-диффузионное равновесие  
СЕГ – структурная единица гидрозоля  
СМС – синтетическое моющее средство  
СОЕ – статическая обменная емкость  
СОЖ – смазочно-охлаждающая жидкость  
СУ – седиментационная устойчивость  
ТОЗМ – теория объемного заполнения микропор  
ТСУ – термодинамическая седиментационная устойчивость  
УВЖ – упруговязкая жидкость  
УВТ – упруговязкое тело  
УНТ – углеродные нанотрубки  
ФФС – фенолформальдегидная смола

$A$  – постоянная в уравнении Шишковского  
 $A^*$  – константа молекулярных сил Гамакера  
 $a$  – эффективный размер (диаметр) частиц дисперсной фазы  
 $a$  – капиллярная постоянная жидкости  
 $a$  – абсолютная адсорбция (адсорбция по Лэнгмюру)  
 $a$  – активность  
 $a_\infty$  – предельная адсорбция по Лэнгмюру  
 $B$  – постоянная в уравнении Шишковского  
 $B$  – коэффициент трения  
 $c$  – молярная концентрация

$c_m$  – молярная концентрация  
 $c_S, c_{\text{пов}}$  – поверхностная молярная концентрация  
 $c_V, c_{\text{об}}$  – объемная молярная концентрация  
 $c_D$  – растворимость дисперсных частиц  
 $c_{\infty}$  – растворимость макрочастиц  
 $D$  – дисперсность  
 $D$  – коэффициент диффузии  
 $D$  – оптическая плотность  
 $d$  – диаметр (частиц дисперсной фазы)  
 $E$  – модуль Юнга (модуль деформации)  
 $E_{\text{сед}}$  – потенциал седиментации  
 $E_T$  – потенциал течения  
 $F$  – сила  
 $F$  – энергия Гельмгольца  
 $f$  – коэффициент растекания по Гаркинсу  
 $G$  – энергия Гиббса  
 $G_S$  – поверхностная энергия Гиббса  
 $G_V$  – энергия Гиббса объема фазы  
 $g$  – поверхностная активность  
 $g$  – ускорение свободного падения  
 $H$  – напряженность электрического поля  
 $h$  – высота капиллярного поднятия (опускания) жидкости  
 $h$  – расстояние между частицами дисперсной фазы (в гидрозоле)  
 $I$  – сила тока  
 $I$  – интенсивность света  
 $I$  – поток частиц ДФ (диффузионный, седиментационный)  
 $i$  – изотонический коэффициент  
 $K$  – константа адсорбционного равновесия в уравнении Лэнгмюра  
 $K_{\text{БЭТ}}$  – константа в уравнении Брунауэра – Эммета – Теллера  
 $K_T$  – константа Генри  
 $K_{\text{ш}}$  – коэффициент шероховатости  
 $k$  – постоянная Больцмана  
 $k_k$  – константа скорости быстрой коагуляции гидрозоля  
 $k_{\text{адс}}$  – константа скорости адсорбции  
 $k_{\text{дес}}$  – константа скорости десорбции  
 $L$  – длина периметра  
 $l$  – длина свободного пробега  
 $m$  – масса

$m$  – молярная концентрация  
 $N_A$  – число Авогадро  
 $n$  – химическое количество вещества, моль  
 $n$  – показатель преломления  
 $p$  – давление  
 $p$  – напряжение сдвига  
 $p_r$  – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью  
 $p_s$  – давление насыщенного пара адсорбата  
 $p_\infty$  – давление насыщенного пара над плоской поверхностью  
 $q$  – заряд  
 $Q$  – теплота  
 $R$  – универсальная газовая постоянная  
 $R$  – радиус капилляра  
 $r$  – радиус кривизны поверхности  
 $r$  – радиус (частиц дисперсной фазы)  
 $S$  – защитное число  
 $S, S_{\text{общ}}$  – площадь поверхности раздела фаз (межфазной поверхности)  
 $S^*$  – площадь реального адгезионного контакта  
 $S^\#$  – фактическая площадь поверхности (с учетом ее шероховатости)  
 $S_M$  – солюбилизующая способность коллоидного ПАВ  
 $S_{\text{сед}}$  – константа седиментации  
 $S_0$  – площадь, занимаемая молекулой ПАВ на межфазной поверхности  
 $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность  
 $s$  – энтропия  
 $T$  – температура  
 $T$  – пропускание  
 $V$  – объем  
 $V_M$  – молярный объем жидкости  
 $W$  – работа  
 $W'$  – полезная работа  
 $W_{\text{адг}}$  – работа адгезии  
 $W_{\text{адг}}^*$  – полная работа адгезии  
 $W_{\text{а.п}}$  – адгезионная прочность  
 $W_{\text{деф}}$  – работа деформации  
 $W_{\text{ког}}$  – работа когезии  
 $W_{\text{ког}}^*$  – полная работа когезии  
 $W_{\text{к.п}}$  – когезионная прочность

$\beta$  – коэффициент аффинности  
 $\bar{\beta}$  – кратность пены  
 $\bar{\Delta}$  – средний сдвиг частиц дисперсной фазы  
 $\delta$  – толщина пленки  
 $\delta$  – длина молекулы ПАВ  
 $\delta$  – толщина адсорбционного слоя противоионов  
 $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость  
 $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума  
 $\varepsilon$  – адсорбционный потенциал  
 $\Gamma$  – избыточная адсорбция (адсорбция по Гиббсу)  
 $\gamma$  – коэффициент активности  
 $\gamma$  – деформация  
 $\gamma$  – натяжение пленки  
 $\gamma_m$  – порог медленной коагуляции  
 $\gamma_b$  – порог быстрой коагуляции  
 $\dot{\gamma}$  – скорость распространения деформации  
 $\eta$  – вязкость  
 $\varphi$  – объемная доля частиц дисперсной фазы  
 $\varphi$  – электрический потенциал  
 $\varphi_d$  – объемная концентрация дисперсной фазы в эмульсиях  
 $\varphi_0$  – потенциал поверхности  
 $\varphi_\delta$  – потенциал на границе АСПИ/ДСПИ  
 $\varkappa$  – удельная электропроводность  
 $\lambda$  – эквивалентная электропроводность  
 $\lambda$  – толщина диффузного слоя противоионов  
 $\lambda$  – длина волны  
 $\mu$  – химический потенциал  
 $\nu$  – частичная концентрация  
 $\nu$  – частота  
 $\Pi$  – пористость  
 $\Pi$  – полидисперсность  
 $\pi$  – осмотическое давление  
 $\pi$  – расклинивающее давление  
 $\rho$  – плотность (жидкости)  
 $\rho_0$  – плотность газа  
 $\rho_{дФ}$  – плотность частиц дисперсной фазы  
 $\rho_{дСр}$  – плотность дисперсионной среды  
 $\sigma$  – поверхностное натяжение

$\sigma_0$  – поверхностное натяжение растворителя  
 $\tau$  – мутность  
 $\tau$  – время релаксации  
 $\tau_{1/2}$  – время половинной коагуляции  
 $\Theta$  – угол смачивания жидкостью гладкой поверхности  
 $\Theta$  – степень заполнения поверхности адсорбента молекулами адсорбата  
 $\Theta_{ш}$  – угол смачивания жидкостью шероховатой поверхности  
 $\nu$  – объемная скорость течения дисперсной системы  
 $\nu_{адс}$  – скорость адсорбции  
 $\nu_{дес}$  – скорость десорбции  
 $\omega$  – круговая частота  
 $\zeta$  – электрокинетический потенциал

# Раздел 1

## ВВЕДЕНИЕ В КОЛЛОИДНУЮ НАУКУ

### 1.1. Определение предмета и основные понятия

Науку о поверхностных явлениях и дисперсных системах (*colloid science* (наука о коллоидах), *colloid and surface science* (наука о коллоидах и поверхности)) по праву можно назвать **физикой и химией реальных тел**, поскольку большинство окружающих нас объектов: почва и многие минералы, тела растительного и животного мира, облака и туманы (и, в принципе, сама атмосфера Земли), продукты питания (молоко, сливочное масло, хлеб и т. д.), а также части человеческого тела (по сути, мы сами) – представляют собой не что иное, как *дисперсные системы*.

Значение данной науки очень трудно переоценить. Практически нет такого производства, хотя бы отдельные стадии которого осуществлялись бы без участия поверхностных явлений и дисперсных систем. Измельчение сырья, промежуточных и конечных продуктов\*, флотация, брикетирование, гранулирование, спекание, склеивание, покраска – все эти и многие другие процессы протекают в дисперсных системах, и в них огромную роль играют адгезия, смачивание, капиллярность, седиментация, коагуляция, а также многие другие поверхностные (или *коллоидно-химические*) явления.

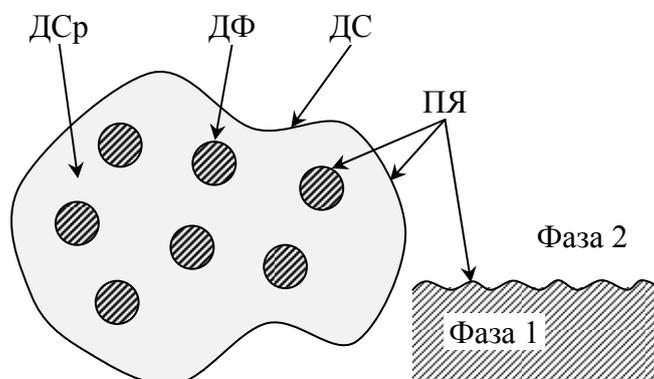
Закономерности протекания поверхностных явлений (например, *структурообразования*) служат теоретической основой получения материалов с заданными свойствами: керамики, цемента, ситаллов, адсорбентов и катализаторов, смазочных и лакокрасочных материалов, моющих средств, пищевых и лекарственных продуктов. Функциональные свойства этих материалов зависят от их дисперсности, природы поверхности и межфазных взаимодействий.

Основным объектом изучения рассматриваемого предмета является **дисперсная система** (ДС), под которой понимают гетерогенную систему, состоящую из двух (и более) фаз, одна из которых –

---

\* Затраты на эту операцию составляют около 5% от мировых энергозатрат.

**дисперсная фаза (ДФ)** – раздроблена и распределена в другой – **дисперсионной среде (ДСр)**. Поверхностные явления (ПЯ) могут протекать как на границе раздела фаз ДФ/ДСр, так и на любых других протяженных межфазных границах (рисунок).



Строение дисперсной системы и места локализации поверхностных явлений

Поверхностные явления обусловлены тем, что молекулы (а также атомы или ионы), находящиеся в поверхностных слоях конденсированных (жидких или твердых) тел, обладают избытком энергии по сравнению с молекулами, расположенными в объеме фазы. Движущей силой любых поверхностных явлений является стремление системы уменьшить свою энергию.

В общем случае энергию системы ( $G$ ) можно рассматривать как сумму двух составляющих – энергии объема фазы ( $G_V$ ) и поверхностной энергии ( $G_S$ ):

$$G = G_V + G_S. \quad (1.1)$$

Если система находится при  $p, T = \text{const}$  и в ней не происходит никаких химических превращений, то энергия объема фазы не изменяется ( $G_V = \text{const}$ ) и уменьшения энергии системы можно достичь только за счет снижения поверхностной энергии ( $G_S$ ).

**Поверхностная энергия** границы раздела фаз ( $G_S$ ) зависит от поверхностного натяжения на этой границе ( $\sigma$ ) и площади межфазной поверхности ( $S$ ):

$$G_S = \sigma S. \quad (1.2)$$

Полный дифференциал  $G_S$  имеет вид

$$dG_S = \sigma dS + S d\sigma. \quad (1.3)$$

Переходя от бесконечно малых изменений поверхностного натяжения ( $d\sigma$ ) и площади межфазной поверхности системы ( $dS$ ) к конечным ( $\Delta\sigma$  и  $\Delta S$ ), получим следующее выражение:

$$\Delta G_S = \sigma \Delta S + S \Delta \sigma. \quad (1.4)$$

Как видно из уравнения (1.4), уменьшения поверхностной энергии можно ожидать как за счет снижения поверхностного натяжения (при постоянной площади межфазной поверхности):

$$\Delta G_S < 0, \Delta \sigma < 0 (S = \text{const}),$$

так и за счет сокращения площади поверхности раздела фаз (при постоянном значении поверхностного натяжения):

$$\Delta G_S < 0, \Delta S < 0 (\sigma = \text{const}).$$

По причине снижения поверхностного натяжения протекают такие поверхностные явления, как адсорбция, адгезия, зарядение поверхности (образование двойного электрического слоя) и т. д. Сокращение площади межфазной поверхности происходит в результате коагуляции, коалесценции, изотермической перегонки, образования сферических капель из капель неправильной формы и ряда других поверхностных явлений.

## 1.2. Признаки дисперсных систем

Основными признаками дисперсных систем, определяющими их особые свойства, являются гетерогенность и дисперсность.

**Гетерогенность** (многофазность) выступает как признак, указывающий на наличие в системе межфазной поверхности (*поверхностного слоя*), на которой протекают поверхностные процессы и явления, которые не только определяют граничную между фазами область, но и обуславливают *коллоидное состояние вещества*. Гетерогенность определяет наличие поверхностей раздела и обуславливает характерные свойства дисперсных систем. Следует учитывать, что гетерогенность определяет *качественные*, но не *количественные* отличия дисперсных систем от гомогенных систем (например, растворов).

Вторым (*количественным*) признаком дисперсных систем является **дисперсность**, которая определяется размерами и формой частиц дисперсной фазы. Эти частицы могут иметь различную форму:

сферическую, кубическую, прямоугольную, цилиндрическую, чаще всего – неправильную, причем в одной и той же дисперсной системе частицы ДФ могут иметь различную форму и размеры. Дисперсные системы, размер частиц ДФ которых (дисперсность) одинаков, называют *монодисперсными*; системы, содержащие частицы различных размеров (дисперсности), называют *полидисперсными*. Величина дисперсности системы ( $D$ ) связана с эффективным диаметром (размером) частиц дисперсной фазы ( $a$ ) соотношением

$$D = \frac{1}{a}. \quad (1.5)$$

**Эффективный диаметр** сферических частиц равен их диаметру, кубических – длине ребра куба. Если частицы ДФ имеют форму нити, то их эффективный размер равен диаметру нити; под эффективным размером (диаметром) пленок понимают их толщину ( $\delta$ ).

**Удельную поверхность**, являющуюся количественной характеристикой дисперсности, или степени раздробленности системы, обычно определяют как отношение общей поверхности раздела фаз (межфазной поверхности, или поверхности раздела фаз ДФ/ДСр) ( $S_{\text{общ}}$ ) к массе дисперсной фазы ( $m$ ):

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{m}, [S_{\text{уд}}] = \text{м}^2/\text{г}, \quad (1.6)$$

при этом уравнение, связывающее дисперсность и удельную поверхность системы, частицы ДФ которой объемны и имеют сферическую или кубическую форму, принимает вид

$$D = \frac{S_{\text{уд}} \rho}{6}. \quad (1.7)$$

Иногда удельную поверхность определяют как отношение межфазной поверхности ( $S_{\text{общ}}$ ) к объему дисперсной фазы ( $V$ ):

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{V}, [S_{\text{уд}}] = \text{м}^2/\text{м}^3, \text{ или } \text{м}^{-1}, \quad (1.8)$$

тогда уравнение, связывающее дисперсность и удельную поверхность системы, выглядит следующим образом:

$$D = \frac{S_{\text{уд}}}{6}. \quad (1.9)$$

Связь удельной поверхности с эффективным диаметром частиц ДФ с учетом формулы (1.5) выражается следующими соотношениями:

$$S_{уд} = \frac{6}{a\rho}, [S_{уд}] = \text{м}^2/\text{г}, \quad (1.10)$$

$$S_{уд} = \frac{6}{a}, [S_{уд}] = \text{м}^{-1}. \quad (1.11)$$

Дисперсность придает новые свойства как отдельным элементам дисперсной системы, так и самой системе в целом. С ростом дисперсности повышается роль поверхностных явлений в системе, поскольку увеличивается доля вещества (молекул, атомов, ионов) в поверхностном слое, т. е. в коллоидном (высокоэнергетическом) состоянии. При этом все более и более сильно проявляется специфика дисперсных систем. Так, при увеличении дисперсности (раздробленности) возрастает величина удельной поверхности ДС, а также кривизна этой поверхности, что приводит к резкому росту избыточной поверхностной энергии на межфазной поверхности и интенсификации протекающих на ней процессов.

Важно понимать, что гетерогенность является универсальным признаком, поскольку объектом химии поверхностных явлений и дисперсных систем может выступать любая многофазная система (или ее межфазная поверхность), тогда как одна только дисперсность без гетерогенности не может определить принадлежность того или иного объекта к дисперсным системам. Например, истинные растворы формально можно рассматривать как дисперсии молекулярно растворенного вещества в растворителе, однако они не обладают свойством многофазности и, значит, не могут быть отнесены к дисперсным системам.

### 1.3. Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы могут быть классифицированы на виды (группы, классы) различным образом. Рассмотрим основные пять видов классификации дисперсных систем.

В соответствии с *характером взаимодействия* частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды различают *лиофильные* и

**лиофобные дисперсные системы.** Первые характеризуются сильным взаимодействием частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, вследствие чего термодинамически устойчивы и могут образовываться самопроизвольно ( $\Delta G_{\text{обр}} < 0$ ). В лиофобных системах взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды слабое, такие системы термодинамически неустойчивы, и для их получения необходимо затратить некоторую, порой довольно большую, энергию ( $\Delta G_{\text{обр}} > 0$ ).

Исходя из *кинетических свойств* дисперсной фазы (по степени свободы, подвижности частиц ДФ), различают **свободнодисперсные** и **связнодисперсные системы**. В первых частицы ДФ не связаны друг с другом (или с дисперсионной средой) и могут свободно перемещаться по всему объему дисперсионной среды. К таким системам относятся золи, разбавленные эмульсии, аэрозоли. В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы сильно взаимодействуют друг с другом либо с молекулами дисперсионной среды, в результате чего не могут свободно перемещаться по ее объему. Примерами таких систем являются гели, пасты и высококонцентрированные эмульсии. К связнодисперсным системам относятся также системы, в которых дисперсионная среда характеризуется очень высокой вязкостью, вследствие чего перемещение частиц дисперсной фазы по ее объему затруднено (а на практике почти невозможно). Такими системами являются дисперсные системы с твердой дисперсионной средой (твердые пены, минералы и т. д.).

В зависимости от *агрегатного состояния* дисперсной фазы и дисперсионной среды выделяют девять видов дисперсных систем, обозначаемых в виде дроби, в которой в числителе указывается агрегатное состояние дисперсной фазы (ДФ), а в знаменателе – дисперсионной среды (ДСр): ДФ/ДСр (таблица).

По *размеру частиц дисперсной фазы* различают **грубодисперсные (макрогетерогенные)**, **микродисперсные (микрогетерогенные)** и **ультрамикродисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы**. В первых средний размер частиц дисперсной фазы превышает  $10^{-5}$  м ( $a > 10$  мкм), во вторых может изменяться в пределах  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  м ( $0,1$  мкм  $< a < 10$  мкм), в третьих составляет  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м ( $1$  нм  $< a < 100$  нм). Таким образом, можно сказать, что грубодисперсные системы содержат частицы миллиметрового размера, микродисперсные системы – микрометрового, а ультрамикродисперсные

системы – частицы нанометрового размера. Учитывая это, ультрамикродисперсные системы в последнее время часто называют *нанодисперсными* и рассматривают их не только в рамках коллоидной химии, но и в рамках новых дисциплин, появившихся в последние несколько десятилетий, – *нанохимии*, *нанофизики* и т. д.

**Классификация дисперсных систем  
по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды**

Агрегатное состояние		Обозначение ДС	Примеры ДС
ДФ	ДСр		
Т	Т	Т/Т	Композиты, минералы, ситаллы, бетон
Ж		Ж/Т	Почвы, грунты
Г		Г/Т	Твердые пены, пористые катализаторы или адсорбенты
Т	Ж	Т/Ж	Суспензии, золи, пасты, гели, пульпы, взвеси
Ж		Ж/Ж	Эмульсии
Г		Г/Ж	Жидкие пены, газовые эмульсии
Т	Г	Т/Г	Пыли, дымы, порошки, твердые аэрозоли
Ж		Ж/Г	Туманы, облака, жидкие аэрозоли
Г		Г/Г	Могут образовываться только при больших давлениях и в ограниченном числе систем

Дисперсность коллоидных частиц (частиц дисперсной фазы) может проявляться в различном *количестве направлений*. Если частички дисперсной системы дисперсны в трех направлениях (капли, пузырьки, твердые частицы), то такие системы называют ***трехмернодисперсными*** (дисперсность проявляется во всех направлениях, она изотропна). К таким системам относятся коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, а также сферические мицеллы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Если частицы дисперсной фазы в одном направлении имеют макроразмеры (протяженны), а в двух других – дисперсны (нити, волокна), то данные системы называют ***двумернодисперсными*** (дисперсность анизотропна и проявляется только в двух направлениях). Примерами таких систем являются капилляры, пористые тела, цилиндрические мицеллы, а также открытые в последнее время нанотрубки. Если дисперсная фаза дисперсна только в одном направлении, а в двух других макрорегетерогенна (пленки, мембраны), то такие

системы являются *одномернодисперсными* (дисперсность анизотропна и проявляется только в одном направлении). К этим системам относятся *пленки Лэнгмюра – Блоджетт*, тонкие жидкие (или твердые) пленки, адсорбционные слои, а также пластинчатые мицеллы коллоидных поверхностно-активных веществ.

## 1.4. Классификация поверхностных явлений

Как упоминалось выше (см. подразд. 1.1), поверхностная энергия системы ( $G_S$ ) зависит от величины межфазного поверхностного натяжения и в результате стремления системы к минимуму энергии может уменьшаться как вследствие сокращения межфазной поверхности ( $\Delta S < 0$ ,  $\sigma = \text{const}$ ), так и в связи со снижением межфазного поверхностного натяжения ( $\Delta\sigma < 0$ ,  $S = \text{const}$ ). Уменьшение площади поверхности раздела фаз может происходить за счет образования сферических капель или гладкой поверхности жидкости, укрупнения частиц ДФ при коагуляции, коалесценции, изотермической перегонке либо по причине изменения размеров пузырьков пены, а также в результате перемещения одной фазы относительно другой. Снижение поверхностного натяжения наблюдается в ходе таких поверхностных явлений, как адсорбция, адгезия, смачивание, образование на поверхности раздела фаз двойного электрического слоя, образование новой поверхности раздела фаз и т. д.

Если рассмотреть полный дифференциал энергии Гиббса системы

$$dG = -sdT + VdP + \sigma dS + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + \phi dq, \quad (1.12)$$

то можно увидеть, что поверхностная энергия системы ( $dG_S = \sigma dS$ ) в ходе протекания различных поверхностных явлений может превращаться в энергию Гиббса системы ( $dG$ ), теплоту ( $\delta Q = -sdT$ ), механическую ( $Vdp$ ), химическую  $\left( \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \right)$  и электрическую энергию ( $\phi dq$ ). Так, например, превращение поверхностной энергии

в теплоту наблюдается при слиянии капель жидкости в протяженную фазу (повышение температуры после дождя или снегопада), превращение поверхностной энергии в механическую (совершение системой механической работы за счет поверхностных сил) происходит при таких поверхностных явлениях, как смачивание, растекание, капиллярное поднятие (опускание) жидкости и т. д.

### **1.5. Основные этапы развития коллоидной науки**

Возникновение коллоидной химии как науки в первую очередь связано с работами английского химика Т. Грэма. После пионерских исследований М. Фарадея (1857 г.), впервые наблюдавшего устойчивые коллоидные растворы высокодисперсного золота, в 1861 г. Т. Грэм, изучая диффузию различных веществ в водных растворах, обнаружил, что некоторые из них (например, желатин или агар-агар) диффундируют в водной среде намного медленнее, чем соли или кислоты. Кроме того, эти вещества при пересыщении растворов не кристаллизовались, а образовывали студенистую, клейковидную массу. Такие вещества Т. Грэм назвал «*коллоидами*» (от греч. *κολλᾶ* – клей, *εἶδος* – вид) в отличие от обычных веществ, названных им «*кристаллоидами*». По мнению Т. Грэма, *все вещества в природе могут быть разделены на два класса – коллоиды и кристаллоиды*. Полученные Т. Грэмом результаты вызвали значительный интерес у научной общественности, и с середины XIX в. началось интенсивное развитие *коллоидной химии* как науки.

В России в это время коллоидной химии также уделялось большое внимание, в значительной степени под влиянием Д. И. Менделеева. Исследования температурной зависимости поверхностного натяжения жидкостей (1861 г.) привели Д. И. Менделеева к открытию критического состояния вещества и критических параметров (температуры, давления и объема).

Во второй половине XIX в. были открыты многие вещества с коллоидно-химическими свойствами, разработаны различные методы очистки и стабилизации коллоидов, а также методы исследования их структуры и свойств. По мере открытия новых коллоидов на смену гипотезе Т. Грэма в первой половине XX в.

пришла концепция универсальности коллоидного (дисперсного) состояния вещества, согласно которой коллоидное состояние не является обусловленным особенностями состава и строения вещества, а только условиями (в том числе предысторией); *при определенных условиях любое вещество может находиться в коллоидном состоянии*. Данная концепция была сформулирована профессором Санкт-Петербургского горного института П. П. Веймарном в 1906–1910 гг. П. П. Веймарн показал, что типичные коллоиды (например, желатин) могут быть выделены в кристаллическом виде, и, наоборот, из кристаллоидов (в рамках гипотезы Т. Грэма) можно приготовить *коллоидный раствор* (например, раствор поваренной соли (NaCl) в бензоле (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)).

В начале XX в. произошло некоторое смещение приоритетов коллоидной химии, при этом главным направлением стало изучение дисперсного (коллоидного) состояния вещества. Примерно к 20-м гг. XX в. сформировались три основных фундаментальных направления коллоидной науки: исследование состава, строения и свойств коллоидных частиц; изучение взаимодействия дисперсных частиц с внешней (дисперсионной) средой; изучение контактных взаимодействий частиц друг с другом, приводящих к образованию коллоидных структур. В этот период были открыты основные законы коллоидной науки – закон броуновского движения и диффузии коллоидных частиц (А. Эйнштейн), закон гетерогенной природы коллоидных растворов (Р. Зигмонди), закон седиментационно-диффузионного равновесия дисперсных систем в гравитационном поле (поле сил тяжести) (Ж. Перрен) и центробежном поле (в центрифуге) (Т. Сведберг), закон светорассеяния (Дж. Рэлей), закономерности коагуляции зольей электролитами (Г. Шульце и В. Гарди).

Огромная заслуга в формировании современных представлений об объектах коллоидной науки принадлежит Н. П. Пескову, показавшему, что основными признаками объектов данной науки являются гетерогенность и дисперсность. Большой вклад в развитие коллоидной науки внесли такие российские ученые, как А. В. Думанский (учение о лиофильных дисперсных системах), А. Н. Фрумкин (свойства поверхностных слоев), П. А. Ребиндер (устойчивость и разрушение дисперсных систем, физикохимия поверхностно-активных веществ, закономерности структурообразования), В. А. Каргин (коллоидно-химические свойства лиофобных

золей и полимерных систем), С. М. Липатов (растворы полимеров), Б. В. Дерягин (устойчивость и разрушение лиофобных дисперсных систем) и др.

Во второй половине XX в. появились методы изучения структуры веществ, характеризующиеся высоким разрешением (ЯМР, ЭПР, электронная и атомно-силовая микроскопия, компьютерное моделирование, фотон-корреляционная спектроскопия и др.), что позволило перейти к систематическому изучению строения и свойств коллоидных систем. Согласно современному определению, *коллоидная наука* – это учение о свойствах и превращениях веществ в микродисперсном и ультрамикродисперсном состояниях и поверхностных явлениях в дисперсных системах. Объекты исследования коллоидной науки имеют высокоразвитую поверхность и представляют собой различные золи, суспензии, эмульсии, пены, поверхностные пленки, мембраны и пористые тела, а также наноструктурированные системы (нанотрубки, пленки Лэнгмюра – Блоджетт, гибридные органо-неорганические композиционные материалы, нанокомпозиты и т. д.).

# Часть I

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### Раздел 2

#### ТЕРМОДИНАМИКА

#### ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

##### 2.1. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение

Любая гетерогенная система состоит из двух (или более) фаз, разделенных *границей (или поверхностью) раздела фаз*, которую называют также *межфазной поверхностью* или, если одна из фаз является газом, *поверхностным слоем*. Молекулы (атомы, ионы) поверхностного слоя жидких и твердых тел обладают избыточной энергией по сравнению с молекулами (атомами, ионами), расположенными в объеме (внутри) фазы вследствие нескомпенсированности молекулярных сил, действующих на молекулы поверхностного слоя. Поверхностная энергия ( $G_S$ ) является частью общей энергии системы ( $G$ ):

$$G = G_V + G_S,$$

где  $G_V$  – энергия объема фазы.

Если поверхность раздела фаз не является высокоразвитой, величина  $G_S$  мала по сравнению с  $G_V$  и ею можно пренебречь:

$$G \approx G_V,$$

при этом свойства материала, объекта (жидкости или твердого тела) определяются главным образом свойствами объема фазы.

В случае высокоразвитой поверхности раздела фаз большая часть молекул (атомов, ионов) объекта находится в поверхностном слое, при этом величина  $G_V$  мала по сравнению с  $G_S$ :

$$G \approx G_S,$$

и свойства жидкой или твердой фазы будут определяться преимущественно свойствами поверхностного слоя.

Рассмотрим межфазную поверхность (поверхностный слой) «жидкость – газ». Состояние молекул вещества в поверхностном слое и внутри (в глубине) фазы различно. Молекула, находящаяся в объеме жидкости, окружена такими же молекулами, поэтому результирующая молекулярных сил, которые действуют на нее, равна нулю. Для молекул поверхностного слоя равнодействующая молекулярных сил ( $F$ ) не равна нулю (рис. 2.1) и направлена в сторону жидкости (в общем случае в сторону той фазы, с которой молекулы поверхностного слоя взаимодействуют сильнее). Поверхностный слой вследствие нескомпенсированности молекулярных сил обладает *избыточной поверхностной энергией*, мерой которой является *поверхностное натяжение*.

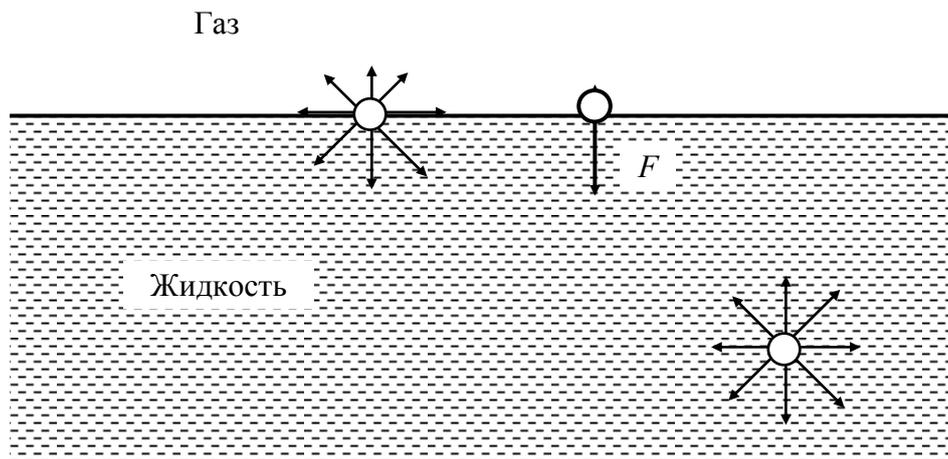


Рис. 2.1. Схема межмолекулярных взаимодействий в объеме жидкости и на поверхности раздела фаз «жидкость – газ»

Для индивидуальных жидкостей *поверхностное натяжение* ( $\sigma$ ) представляет собой удельную поверхностную энергию Гиббса, т. е. энергию Гиббса, приходящуюся на единицу площади поверхности при  $p, T = \text{const}$ :

$$\sigma = \frac{G_S}{S}, \quad (2.1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Дж · м<sup>-2</sup>;  $G_S$  – поверхностная энергия Гиббса, Дж;  $S$  – площадь поверхности раздела фаз, м<sup>2</sup>.

Поверхностная энергия Гиббса чистой жидкости при  $p$ ,  $T = \text{const}$  равна:

$$G_S = \sigma S.$$

Рассматривая  $G_S$  как функцию поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) и площади поверхностного слоя ( $S$ ):

$$G_S = f(\sigma, S),$$

ее полный дифференциал можно записать в виде

$$dG_S = \sigma dS + Sd\sigma.$$

Если  $\sigma = \text{const}$ , то последнее уравнение имеет следующий вид:

$$dG_S = \sigma dS. \quad (2.2)$$

Из формулы (2.2) вытекает еще одно определение  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{dG_S}{dS}, \quad (2.3)$$

или в общем виде:

$$\sigma = \left( \frac{\partial G_S}{\partial S} \right)_{p, T, n_i}. \quad (2.4)$$

Как видно из (2.4), *поверхностное натяжение* ( $\sigma$ ) представляет собой бесконечно малое изменение поверхностной энергии Гиббса системы ( $dG_S$ ) в результате изменения площади поверхности раздела фаз на бесконечно малую величину ( $dS$ ) при постоянных давлении, температуре и количествах молей всех составляющих систему веществ ( $n_i$ ).

Поскольку в обратимых изобарно-изотермических процессах убыль энергии Гиббса равна максимальной полезной работе, т. е.

$$-dG_S = \delta A',$$

то элементарная работа по созданию новой поверхности  $dS$  равна:

$$\delta A' = -\sigma dS,$$

где знак « $\rightarrow$ » указывает на то, что работа совершается над системой. Тогда:

$$A' = -\sigma S. \quad (2.5)$$

Из (2.5) следует, что *поверхностное натяжение* можно представить как работу, которая затрачивается на образование единицы площади поверхности раздела фаз при  $p, T = \text{const}$ .

Поверхностное натяжение можно определить также как силу, стягивающую гипотетическую пленку на поверхности жидкости и препятствующую ее растеканию (рис. 2.2). Таким образом, поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) – это сила ( $F$ ), которая направлена тангенциально (по касательной) поверхности раздела фаз и приходится на единицу длины периметра ( $L$ ), ограничивающего эту поверхность:

$$\sigma = \frac{F}{L}. \quad (2.6)$$

При таком способе определения размерность поверхностного натяжения  $[\sigma] = \text{Н} \cdot \text{м}^{-1} = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$  ( $\text{Н} = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-1}$ ).

Величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость – газ» зависит от многих факторов.

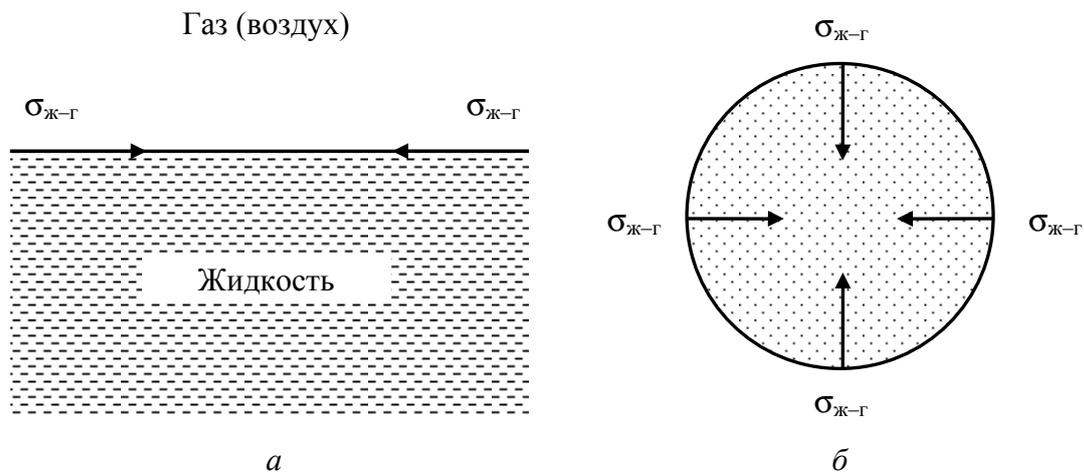


Рис. 2.2. К силовому определению поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость – газ»:  
*a* – вид сбоку; *б* – вид сверху

**Природа жидкости.** Чем интенсивнее межмолекулярное взаимодействие в жидкости, тем больше величина поверхностного натяжения. Поэтому  $\sigma$  полярных жидкостей выше, чем неполярных (таблица).

**Поверхностное натяжение чистых жидкостей  
на границе с воздухом ( $T = 293 \text{ K}$ )**

Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж} \cdot \text{ м}^{-2}$	Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж} \cdot \text{ м}^{-2}$
Гексан	18,5	Октан	21,8
Этиловый спирт	21,6	Этиленгликоль	46,7
Хлороформ	27,1	Глицерин	66,0
Анилин	28,9	Вода	72,7
Бензол	42,9	Ртуть	485

**Температура.** При повышении температуры поверхностное натяжение чистых жидкостей понижается (зависимость  $\sigma = f(T)$  близка к линейной (рис. 2.3)), что обусловлено уменьшением интенсивности сил межмолекулярного взаимодействия. При критической температуре ( $T_{\text{кр}}$ ) свойства находящихся в равновесии жидкости и газа становятся неразличимыми, граница раздела фаз «жидкость – газ» исчезает, а поверхностное натяжение становится равным нулю.

**Природа растворенного вещества.** При добавлении к жидкости какого-либо вещества ее поверхностное натяжение может изменяться в зависимости от природы растворенного вещества и его концентрации в растворе.

На поверхностях раздела фаз «жидкость – газ» и «жидкость – жидкость» равновесие устанавливается достаточно быстро. Поверхности твердых тел (поверхности раздела фаз «твердое тело – газ», «твердое тело – жидкость») обычно неравновесны, поэтому для них понятие поверхностного натяжения практически не используют. Иными словами, при обсуждении жидкостей говорят как о поверхностной энергии, так и о поверхностном натяжении (это не одно и то же!), а при описании твердых тел – как правило, только о поверхностной энергии.

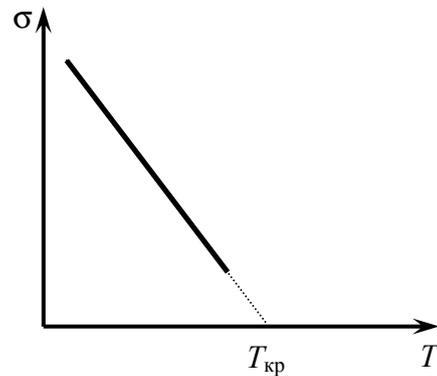


Рис. 2.3. Температурная зависимость поверхностного натяжения чистых жидкостей ( $T_{\text{кр}}$  – критическая температура)

## 2.2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов. Уравнение Шишковского

Рассмотрим истинный двухкомпонентный раствор, состоящий из полярного растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и растворенного вещества. Графическую зависимость поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) от концентрации растворенного вещества ( $c$ ) при  $T = \text{const}$  называют *изотермой поверхностного натяжения*. Виды изотерм поверхностного натяжения водных растворов представлены на рис. 2.4.

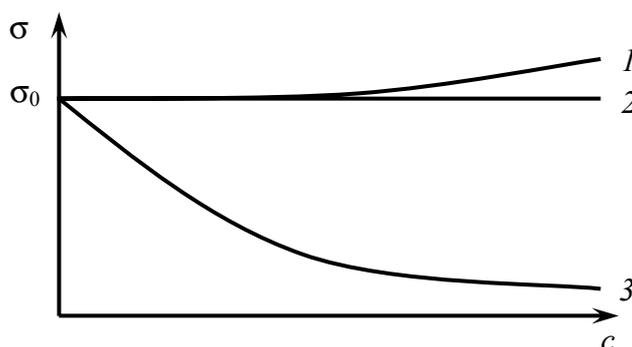


Рис. 2.4. Зависимость  $\sigma = f(c)$  для водных растворов различных веществ ( $\sigma_0$  – поверхностное натяжение чистого растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ )): 1 – ПИВ; 2 – ПНВ; 3 – ПАВ

Кривая 1 характерна для водных растворов неорганических кислот, оснований и солей, которые в воде практически полностью диссоциируют на ионы ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$  и др.). Поскольку энергия взаимодействия между молекулами воды и ионами намного выше, чем между молекулами воды ( $E_{\text{H}_2\text{O}-\text{ион}} > E_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}$ ), то ионы этих соединений хорошо гидратируются. В результате концентрация ионов в объеме ( $c_{\text{об}}$ ) больше, чем их концентрация в поверхностном слое ( $c_{\text{пов}}$ ). Для таких веществ  $\sigma_{\text{в-ва}} > \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ , поэтому с ростом концентрации растворенного вещества  $\sigma_{\text{р-ра}}$  увеличивается ( $d\sigma/dc > 0$ ). Вещества, повышающие поверхностное натяжение растворителя, называют *поверхностно-инактивными* (ПИВ).

Линия 2 характерна для растворов веществ, молекулы которых взаимодействуют с молекулами воды примерно с такой же интенсивностью, как и молекулы воды друг с другом ( $E_{\text{H}_2\text{O}-\text{в-во}} \approx E_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}$ ).

Молекулы этих веществ равномерно распределяются между поверхностным слоем и объемом фазы раствора ( $d\sigma/dc \approx 0$ ). Примером таких веществ являются сахара (например, сахароза  $C_{12}H_{22}O_{11}$  или глюкоза  $C_6H_{12}O_6$ ). Вещества, не влияющие на поверхностное натяжение растворителя, называют **поверхностно-неактивными** (ПНВ).

Кривая 3 характерна для органических веществ, молекулы которых имеют дифильное строение, т. е. состоят из полярной и неполярной частей. Схематически такие молекулы изображают в виде  $o\text{---}$ , где  $o$  – полярная часть, а  $\text{---}$  – неполярная часть молекулы.

В качестве полярных (гидрофильных) частей молекул могут выступать группы, обладающие достаточно большим дипольным моментом:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$  и т. д. При растворении таких веществ в воде неполярные части молекул будут «выталкиваться» полярными молекулами растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ) на поверхность. Большинство «дифильных» молекул растворенного вещества сосредотачивается на поверхности раздела фаз.

Поскольку  $\sigma_{\text{в-ва}} < \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ , то поверхностное натяжение раствора с ростом концентрации растворенного вещества уменьшается ( $d\sigma/dc < 0$ ). Вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя, называют **поверхностно-активными** (ПАВ). Примерами таких веществ по отношению к воде являются спирты (этанол  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , пропанол  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , бутанол  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), органические кислоты (уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , лимонная кислота  $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ ), амины (анилин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) и многие другие вещества.

Рассмотрим более подробно изотерму поверхностного натяжения водного раствора ПАВ (рис. 2.4, кривая 3), которую можно условно разбить на три области (рис. 2.5).

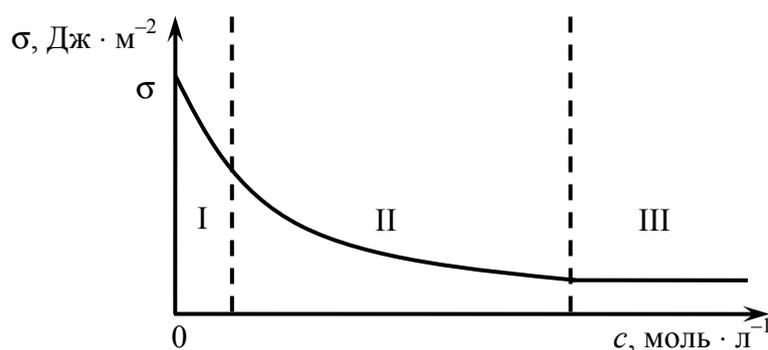


Рис. 2.5. Зависимость  $\sigma = f(c)$  для водного раствора ПАВ ( $\sigma_0$  – поверхностное натяжение чистого растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ))

Область I – при малых концентрациях ПАВ практически все его молекулы находятся в поверхностном слое и располагаются в нем «плашмя» (рис. 2.6, а). В этом случае мы имеем линейную зависимость  $\sigma = f(c)$ :

$$\sigma = \sigma_0 - \text{const } c. \quad (2.7)$$

Область II – при средних концентрациях степень заполнения поверхности молекулами ПАВ увеличивается (рис. 2.6, б), а зависимость  $\sigma = f(c)$  не является линейной и описывается **уравнением Шишковского**:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac), \quad (2.8)$$

где  $B$  – постоянная для одного гомологического ряда ПАВ, величина которой определяется природой полярной части;  $A$  – постоянная, численное значение которой возрастает при увеличении длины цепи углеводородного радикала.

Постоянная  $B$  может быть рассчитана по формуле

$$B = \frac{RT}{S_0 N_A}, \quad (2.9)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;  $T$  – абсолютная температура, К;  $S_0$  – площадь, занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое,  $\text{м}^2$ ;  $N_A$  – число Авогадро, равное  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

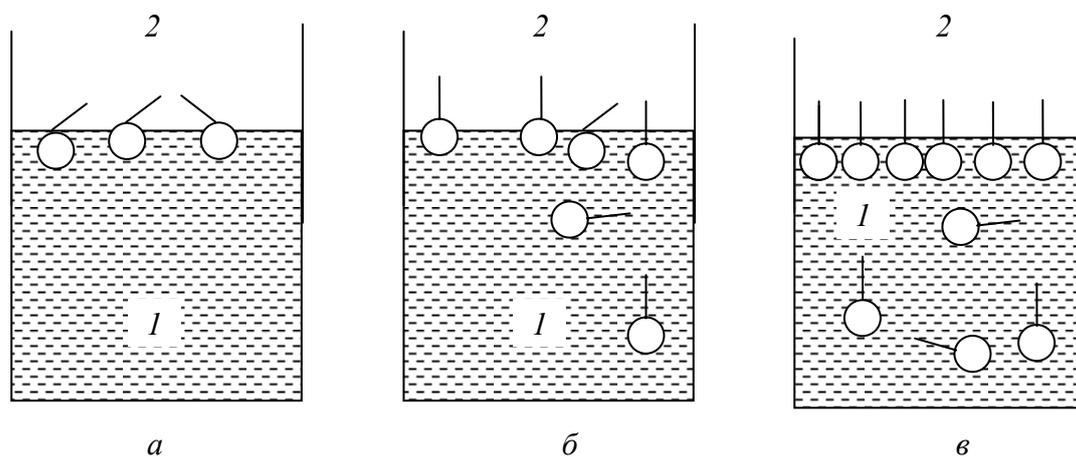


Рис. 2.6. Схема образования поверхностного слоя молекулами «дифильного» вещества на границе между полярной жидкостью (I) и газом (2) для различных концентраций ПАВ:  $c_a < c_b < c_v$

Область III – при больших концентрациях молекулы ПАВ занимают всю поверхность раздела фаз, поэтому водный поверхностный слой заменяется углеводородным монослоем – образуется «часток Лэнгмюра» (рис. 2.6, в). В этой области поверхностное натяжение раствора не зависит от концентрации ПАВ, т. е.

$$\sigma = \sigma_0 - \text{const.} \quad (2.10)$$

### 2.3. Поверхностная активность поверхностно-активных веществ. Правило Траубе – Дюкло

Количественной мерой способности ПАВ понижать поверхностное натяжение растворителя служит *поверхностная активность*:

$$g = - \left( \frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}. \quad (2.11)$$

Чтобы оценивать только влияние природы ПАВ на его способность снижать  $\sigma_0$  и исключить влияние концентрации, производную  $d\sigma/dc$  определяют при  $c \rightarrow 0$  (рис. 2.7). Для графического определения  $g$  к изотерме поверхностного натяжения проводят касательную (AK) в точке A при значении концентрации  $c = 0$ . Производная  $(d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0} = \text{tg } \alpha$  (где  $\alpha$  – угол наклона касательной к положительному направлению оси абсцисс):

$$g = - \left( \frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} = - \text{tg } \alpha = \text{tg } \beta = \frac{m}{n}, \quad (2.12)$$

где  $m$  – численное значение величины отрезка AO (Дж · м<sup>-2</sup>);  $n$  – численное значение величины отрезка OK (моль · л<sup>-1</sup>).

Поверхностная активность ( $g$ ) связана с постоянными уравнения Шишковского (2.8) соотношением

$$g = AB. \quad (2.13)$$

Для растворов ПАВ в полярных растворителях при комнатной температуре выполняется *правило Дюкло – Траубе*: поверхностная активность ПАВ одного гомологического ряда при увеличении длины углеводородного радикала на группу –CH<sub>2</sub>– возрастает в 3,2 (3–3,5) раза.

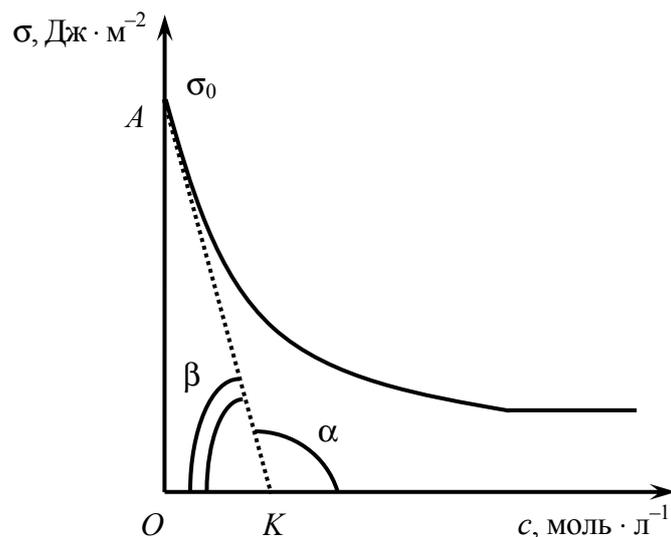


Рис. 2.7. Графический метод определения поверхностной активности ПАВ

Для двух соседних членов гомологического ряда ПАВ при  $T = \text{const}$  имеем:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3,2, \quad (2.14)$$

где  $n$  – число  $-\text{CH}_2-$  групп в молекуле ПАВ.

Если длина углеводородных радикалов двух членов гомологического ряда различается на  $m$  групп  $-\text{CH}_2-$ , то вместо выражения (2.14) получаем соотношение

$$\frac{g_{n+m}}{g_n} = 3,2^m. \quad (2.15)$$

Экспериментально также установлено, что для растворов ПАВ одного гомологического ряда, имеющих *одинаковое значение поверхностного натяжения*, соотношение концентраций должно быть следующим:

$$\frac{c_n}{c_{n+m}} = 3,2^m. \quad (2.16)$$

Выражения (2.14)–(2.16) справедливы для полярных растворителей и при комнатной температуре. Для органических (неполярных) растворителей наблюдается *обращение правила Дюкло – Траубе*: поверхностная активность снижается при увеличении длины углеводородного радикала.

## 2.4. Адгезия, аутогезия и когезия. Уравнение Дюпре

Под *адгезией* понимают взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями двух конденсированных (жидких или твердых) фаз различной природы. Силы взаимодействия между молекулами двух различных конденсированных фаз называют *силами адгезии*. Более плотную из участвующих в адгезионном контакте фаз называют *субстрат*, менее плотную – *адгезив* (адгезив – то вещество, которое наносится на субстрат). В зависимости от вида адгезива различают адгезию жидкости, упруговязкопластических масс, пленок и частиц.

Адгезии сопутствуют явления аутогезии и когезии. *Аутогезия* представляет собой связь между однородными конденсированными телами при их молекулярном контакте (взаимодействие частиц какого-либо материала с поверхностью из того же материала; аутогезия представляет собой частный случай адгезии: при адгезии и аутогезии сохраняется граница раздела между телами).

Под *когезией* понимают взаимодействие молекул внутри одной конденсированной фазы, т. е. когезия – это внутрифазное явление. Силы сцепления между молекулами внутри конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) называют *силами когезии (аттракции)*.

Количественной характеристикой адгезионных и когезионных сил является работа адгезии и когезии соответственно.

*Работа когезии* равна энергии, которая затрачивается на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади (рис. 2.8).

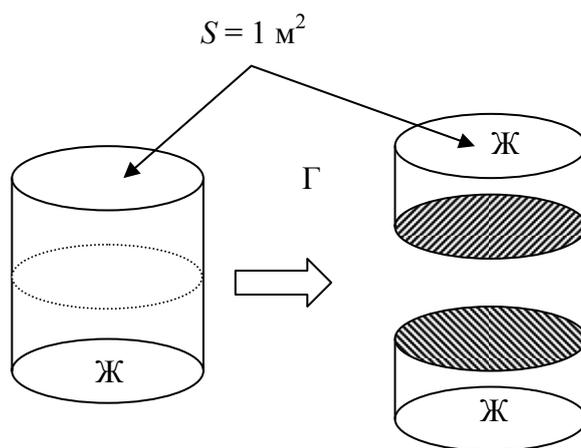


Рис. 2.8. К определению работы когезии

Поскольку при этом образуется поверхность, которая в 2 раза превышает разрываемую, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения разрываемой конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) на границе с воздухом:

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{ж-г}}, \quad W_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{т-г}}, \quad [W_{\text{ког}}] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (2.17)$$

Работа когезии тем больше, чем выше полярность вещества, и уменьшается с ростом температуры (для жидкостей – линейно).

Полная работа когезии ( $W_{\text{ког}}^*$ ), характеризующая энергию, которая затрачивается на разрыв тела по площади сечения  $S$ , определяется по формуле

$$W_{\text{ког}}^* = W_{\text{ког}} S, \quad [W_{\text{ког}}^*] = \text{Дж}. \quad (2.18)$$

Для идеального (бездефектного) твердого тела (ИТТ) работа когезии представляет собой прочность тела на разрыв (обратимый), или *когезионную прочность* ( $W_{\text{к.п}}$ ). Когезионная прочность реальных (дефектных) твердых тел (РТТ) из-за наличия дефектов в их структуре в десятки и сотни раз меньше работы когезии:

$$W_{\text{к.п}} = W_{\text{ког}}^* \text{ (ИТТ)}, \quad W_{\text{к.п}} \ll W_{\text{ког}}^* \text{ (РТТ)}, \quad [W_{\text{к.п}}] = \text{Дж}. \quad (2.19)$$

**Работа адгезии** равна энергии, которая затрачивается на обратимый изотермический разрыв адгезионного контакта единичной площади (рис. 2.9).

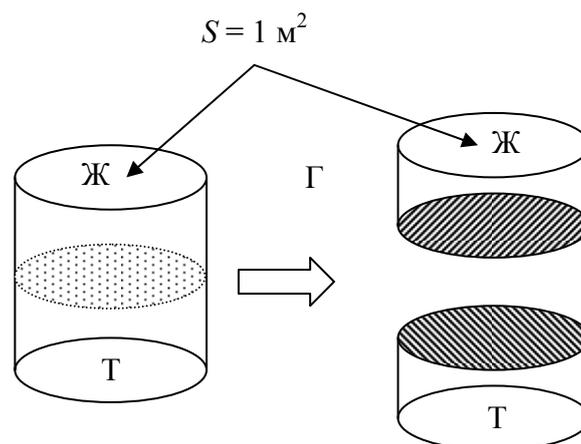


Рис. 2.9. К определению работы адгезии

Другими словами, это работа, затрачиваемая на преодоление сил взаимодействия между молекулами двух различных конденсированных фаз, приводящая к образованию двух новых поверхностей раздела фаз единичной площади:

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}, [W_{\text{адг}}] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (2.20)$$

Уравнение (2.20) называют *уравнением Дюпре*.

Работа адгезии тем больше, чем выше полярность участников адгезионного контакта и чем ближе они по природе. При повышении температуры работа адгезии увеличивается. Полная работа адгезии ( $W_{\text{адг}}^*$ ), характеризующая энергию, которая затрачивается на разрыв адгезионного контакта площадью  $S$ , рассчитывается по формуле

$$W_{\text{адг}}^* = W_{\text{адг}} S, [W_{\text{адг}}^*] = \text{Дж}. \quad (2.21)$$

От работы адгезии следует отличать *адгезионную прочность* ( $W_{\text{а.п}}$ ), т. е. работу, затрачиваемую на разрушение реального адгезионного соединения. В адгезионную прочность помимо работы разрыва межмолекулярных связей ( $W_{\text{адг}}^*$ ) входит работа, затрачиваемая на деформацию компонентов адгезионного контакта ( $W_{\text{деф}}$ ):

$$W_{\text{а.п}} = W_{\text{адг}}^* + W_{\text{деф}}, [W_{\text{а.п}}] = \text{Дж}. \quad (2.22)$$

Для реальных адгезионных соединений работа деформации в несколько раз больше самой работы адгезии:

$$W_{\text{адг}}^* < W_{\text{деф}}.$$

При оценке адгезионной прочности контакта «адгезив – субстрат» необходимо принимать во внимание природу адгезива. При расчете полной работы адгезии ( $W_{\text{адг}}^*$ ) и адгезионной прочности ( $W_{\text{а.п}}$ ) (формулы (2.21), (2.22)) зачастую вместо площади реального адгезионного контакта ( $S^*$ ), определить которую довольно сложно, используют площадь поверхности субстрата, на которую нанесен адгезив ( $S$ ).



Рис. 2.10. Адгезия жидкости, пленки и частиц:

$S^*$  – площадь реального адгезионного контакта;

$S$  – площадь поверхности субстрата, на которую нанесен адгезив

Как видно из рис. 2.10, при адгезии жидкости эти величины одинаковы ( $S^* = S$ ); при адгезии твердых пленок площадь адгезионного контакта меньше площади субстрата ( $S^* < S$ ), причем различие возрастает при увеличении толщины пленки; в случае, когда адгезив наносится в виде частиц (порошки и т. д.), площадь адгезионного контакта составляет очень малую долю от поверхности субстрата ( $S^* \ll S$ ). Чтобы увеличить величину  $S^*$  (и тем самым  $W_{\text{а.п}}$ ), на практике на поверхность субстрата адгезив наносят в виде жидкой или упруговязкопластической массы, которая отверждается и превращается в твердую пленку по мере испарения растворителя (разбавителя).

## 2.5. Смачивание и растекание жидкости. Закон Юнга. Правило Антонова

**Смачивание** представляет собой адгезионное взаимодействие двух конденсированных фаз в присутствии третьей, чаще всего газообразной, фазы. Иным способом смачивание можно определить как поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым телом или другой жидкостью при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз.

Основной количественной характеристикой смачивания является **угол смачивания** ( $\Theta$ ), который представляет собой угол между касательной, проведенной к поверхности жидкости в точке соприкосновения трех фаз, и смоченной поверхностью (твердого или жидкого тела).

В зависимости от величины угла смачивания различают следующие явления:

- 1) если  $\Theta = 0^\circ$ , то происходит *полное смачивание*, называемое также *растеканием*;
- 2) если  $0^\circ < \Theta < 90^\circ$ , то имеет место смачивание (рис. 2.11, а);
- 3) если  $\Theta = 90^\circ$ , то говорят о *нейтральном смачивании*;
- 4) если  $90^\circ < \Theta < 180^\circ$ , то наблюдается *ограниченное смачивание*, или *несмачивание* (рис. 2.11, б);
- 5) если  $\Theta = 180^\circ$ , то имеет место *полное несмачивание*.

Выведем соотношение между значениями поверхностного натяжения на границах раздела контактирующих фаз и углом смачивания ( $\Theta$ ). В точке  $O$  действуют три силы –  $\sigma_{\text{т-г}}$ ,  $\sigma_{\text{т-ж}}$ ,  $\sigma_{\text{ж-г}}$  (см. определение поверхностного натяжения в подразд. 2.1) (рис. 2.12).

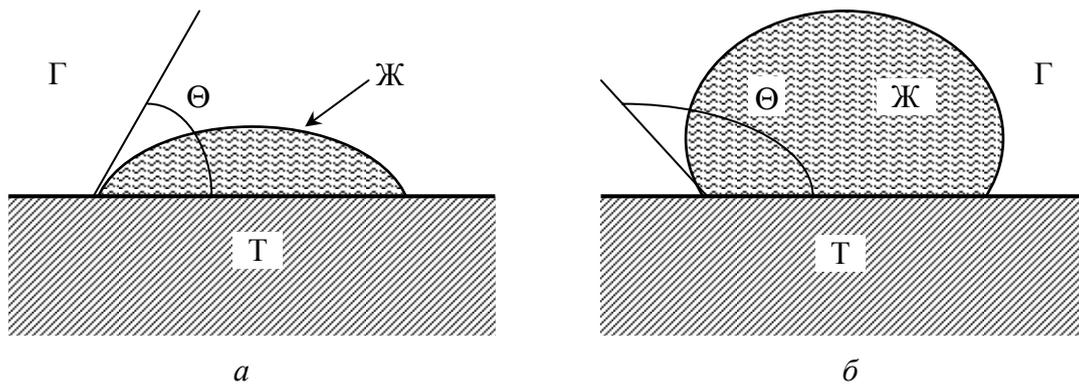


Рис. 2.11. Вид капли жидкости на поверхности твердого тела:  
*a* – жидкость смачивает твердое тело;  
*б* – жидкость не смачивает твердое тело

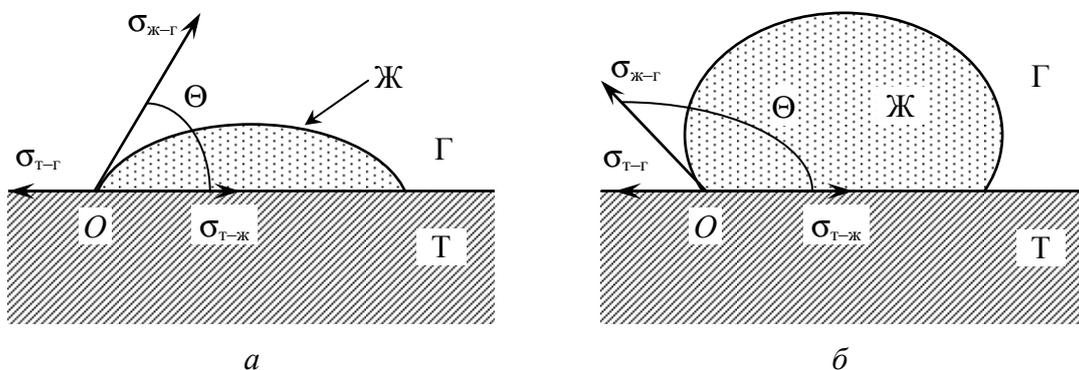


Рис. 2.12. К выводу уравнения Юнга:  
*a* – смачивание; *б* – несмачивание

$\sigma_{ж-г}$  – сила, направленная по касательной к поверхности раздела фаз «жидкость – газ»;

$\sigma_{т-ж}$  – сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «твердое тело – жидкость», стремящаяся сократить площадь контакта этих фаз и препятствующая растеканию капли;

$\sigma_{т-г}$  – сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «твердое тело – газ», стремящаяся растянуть каплю по поверхности твердого тела и увеличить площадь контакта «твердое тело – жидкость».

В состоянии равновесия между  $\sigma_{т-г}$ ,  $\sigma_{т-ж}$ ,  $\sigma_{ж-г}$  в случае смачивания или несмачивания соблюдаются соотношения (2.23) или (2.24):

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cos \Theta, \quad (2.23)$$

$$\sigma_{т-г} + \sigma_{ж-г} \cos(180 - \Theta) = \sigma_{т-ж}. \quad (2.24)$$

Выразив из (2.23), (2.24)  $\cos\Theta$ , получим выражение

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}}{\sigma_{\text{ж-г}}}, \quad (2.25)$$

которое называют *уравнением Юнга*.

Из уравнения Юнга следует, что характер смачивания определяется соотношением между величинами  $\sigma_{\text{т-г}}$  и  $\sigma_{\text{т-ж}}$ , а также величиной  $\sigma_{\text{ж-г}}$ , а именно:

– если  $\sigma_{\text{т-г}} > \sigma_{\text{т-ж}}$ , то  $\cos\Theta > 0$  и  $\Theta < 90^\circ$ ; жидкость смачивает поверхность твердого тела;

– если  $\sigma_{\text{т-г}} = \sigma_{\text{т-ж}}$ , то  $\cos\Theta = 0$  и  $\Theta = 90^\circ$ ; наблюдается нейтральное смачивание;

– если  $\sigma_{\text{т-г}} < \sigma_{\text{т-ж}}$ , то  $\cos\Theta < 0$  и  $\Theta > 90^\circ$ ; жидкость не смачивает поверхность твердого тела;

– чем меньше величина  $\sigma_{\text{ж-г}}$ , тем больше величина  $\cos\Theta$  и тем лучше жидкость смачивает поверхность твердого тела.

Величина угла смачивания зависит от природы контактирующих фаз и температуры. При увеличении температуры угол смачивания уменьшается, что определяется, главным образом, температурной зависимостью поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость – газ». Природа контактирующих фаз влияет на величину  $\Theta$  сложным образом.

Согласно приближенному правилу, лучше смачивает поверхность та жидкость, которая по природе (полярности) ближе к смачиваемой поверхности и имеет меньшее поверхностное натяжение.

Все поверхности можно условно разбить на две группы: *гидрофильные (олеофобные)*, которые хорошо смачиваются полярными (например, водой  $\text{H}_2\text{O}$ ) и не смачиваются неполярными жидкостями (например, маслом или бензолом  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), и *олеофильные (гидрофобные)*, которые хорошо смачиваются неполярными (например, маслом или бензолом  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) и не смачиваются полярными жидкостями (например, водой  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Гидрофильной является поверхность оксидов, гидроксидов, силикатов, карбонатов и многих других минералов. Эти материалы хорошо смачиваются водой. Олеофильной считается поверхность многих пластмасс (полиэтилен  $(-\text{CH}_2-)_n$ , полистирол), а также сульфидов металлов. Такие материалы хорошо смачиваются маслами и бензином.

Однозначно установить природу поверхности (является эта поверхность гидрофильной или гидрофобной) можно, используя явление *избирательного смачивания*. Для этого на изучаемую поверхность наносят одновременно полярную жидкость (воду) и неполярную (масло) до формирования контакта трех фаз «вода – масло – твердое тело» (В/М/Т) (рис. 2.13). Угол смачивания ( $\Theta$ ) в данном случае определяют как угол между касательной к поверхности полярной жидкости (В), проведенной в точке соприкосновения трех фаз (В, М, Т), и поверхностью, смоченной полярной жидкостью. Для гидрофильных поверхностей  $\Theta < 90^\circ$  (рис. 2.13, а), для олеофильных –  $\Theta > 90^\circ$  (рис. 2.13, б).

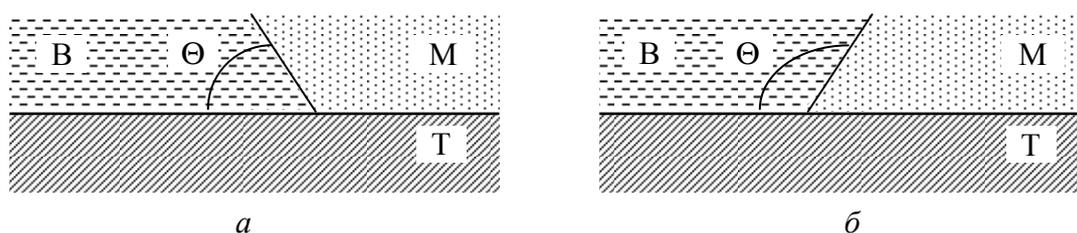


Рис. 2.13. Определение природы поверхности при помощи явления избирательного смачивания:  
 а – гидрофильная поверхность; б – олеофильная поверхность;  
 В – вода (полярная жидкость); М – масло (неполярная жидкость)

Для нахождения  $W_{\text{адг}}$  уравнение Дюпре в виде (2.20) не используют, поскольку экспериментальное определение величин  $\sigma_{\text{т-г}}$  и  $\sigma_{\text{т-ж}}$  затруднено. Поэтому выражение преобразуют, используя уравнение Юнга (2.25). Для этого формулу (2.20) представляют в виде

$$W_{\text{адг}} = (\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}) + \sigma_{\text{ж-г}}$$

и подставляют в нее выражение  $(\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}})$  из (2.25):

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж-г}}(1 + \cos \Theta). \quad (2.26)$$

Формулу (2.26) называют *уравнением Дюпре – Юнга*. Из этого уравнения следует, что, чем меньше угол смачивания ( $\Theta$ ), тем больше работа адгезии одной и той же жидкости по отношению к различным твердым поверхностям. Например, угол смачивания водой поверхности фторопласта составляет  $106^\circ$ ,  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$  при 298 К. Из уравнения (2.26) получим работу адгезии, равную  $52,2 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$  ( $\cos \Theta = -0,276$ ). Угол

смачивания водой поверхности кварца составляет  $0^\circ$ , а работа адгезии воды к кварцу равна  $144 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$  ( $\cos\Theta = 1$ ).

Подставив в уравнение (2.26) формулу (2.17), получим еще одну форму записи уравнения Дюпре – Юнга:

$$W_{\text{адг}} = \frac{W_{\text{ког}}}{2}(1 + \cos\Theta). \quad (2.27)$$

Проанализируем уравнение (2.27):

- 1) полное смачивание (растекание),  $\Theta = 0^\circ$ ,  $\cos\Theta = 1$  и  $W_{\text{адг}} = W_{\text{ког}}$ ;
- 2) смачивание,  $0^\circ < \Theta < 90^\circ$ ,  $0 < \cos\Theta < 1$ ,  $W_{\text{ког}} / 2 < W_{\text{адг}} < W_{\text{ког}}$ ;
- 3) несмачивание,  $90^\circ < \Theta < 180^\circ$ ,  $-1 < \cos\Theta < 0$ ,  $W_{\text{адг}} < W_{\text{ког}} / 2$ .

Превышение работы адгезии над работой когезии характеризуется **коэффициентом растекания по Гаркинсу**:

$$f = W_{\text{адг}} - W_{\text{ког}} = \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}} - \sigma_{\text{ж-г}}, [f] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (2.28)$$

Если  $f > 0$ , то жидкость растекается по поверхности (твердой или жидкой), если  $f < 0$ , то растекание отсутствует. Способность жидкости растекаться в большой степени зависит от величины ее работы когезии. С ростом температуры работа когезии уменьшается, а работа адгезии, наоборот, увеличивается, вследствие чего величина коэффициента растекания с повышением температуры возрастает; тогда нерастекающаяся при комнатной температуре жидкость при более высокой температуре начинает растекаться, т. е. процесс несмачивания переходит в процесс смачивания.

При контакте двух жидкостей явление растекания ( $f > 0$ ) наблюдается только в случае, если на поверхность полярной жидкости наносят неполярную. При этом взаимодействие между молекулами граничащих фаз будет больше, чем между молекулами внутри неполярной жидкости ( $W_{\text{адг}} > W_{\text{ког}}$ ). В ином случае будем иметь  $W_{\text{ког}} > W_{\text{адг}}$  и  $f < 0$ . Если контактирующие жидкости ограниченно растворимы друг в друге, то с течением времени происходит их взаимное насыщение, что приводит к уменьшению разницы между поверхностными натяжениями фаз на границе с воздухом ( $\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{ж-г}}$ ) и, как следствие, к ухудшению растекаемости одной жидкости по поверхности другой. Основным вклад в уменьшение величины коэффициента растекания ( $f$ ) вносит снижение поверхностного натяжения жидкости-субстрата за счет образования на ее поверхности мономолекулярного слоя нанесенной жидкости.

При растекании одной жидкости ( $J_1$ ) по поверхности другой ( $J_2$ ) коэффициент растекания по Гаркинсу определяется выражением

$$f = \sigma_{ж_2-г} - \sigma_{ж_1-ж_2} - \sigma_{ж_1-г}, [f] = Дж \cdot м^{-2}. \quad (2.29)$$

В состоянии взаимного насыщения жидкостей друг другом

$$f = \sigma_{ж_2-г}^{нас} - \sigma_{ж_1-ж_2}^{нас} - \sigma_{ж_1-г}^{нас}, \quad (2.30)$$

при этом  $f = 0$  (растекание прекращается), поэтому уравнение (2.30) принимает вид

$$0 = \sigma_{ж_2-г}^{нас} - \sigma_{ж_1-ж_2}^{нас} - \sigma_{ж_1-г}^{нас}. \quad (2.31)$$

Из уравнения (2.31) можно получить соотношение, называемое **правилом Антонова**. Согласно правилу Антонова, поверхностное натяжение на границе двух взаимно насыщенных жидкостей приблизительно равно разности между поверхностными натяжениями этих жидкостей на границе с газом:

$$\sigma_{ж_1-ж_2}^{нас} = \sigma_{ж_2-г}^{нас} - \sigma_{ж_1-г}^{нас}. \quad (2.32)$$

В выражении (2.32)  $\sigma_{ж_2-г}^{нас}$  – поверхностное натяжение более полярной жидкости.

Растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по поверхности жидкости с большим поверхностным натяжением является одним из проявлений **эффекта Марангони**, под которым понимают движение (течение) в поверхностных слоях, вызываемое градиентом поверхностного натяжения. Иными словами, эффект Марангони заключается в переносе вещества из объема жидкой фазы, стимулированном  $grad\sigma$ .

Эффект Марангони играет существенную роль в процессах массопереноса (экстракция, адсорбция и др.). Он проявляется в изменении коэффициента массопередачи благодаря возникновению межфазной конвекции и в изменении поверхности фазового контакта (при малой толщине одной из фаз). В частности, эффект Марангони влияет на устойчивость пленок.

В общем случае различают **контактное смачивание** (трехфазное явление) и **иммерсионное смачивание**, которое наблюдается при погружении твердого тела в жидкость (двухфазное явление). Иммерсионное смачивание обычно реализуется при смачивании

порошков и мелких частиц. Основной количественной характеристикой иммерсионного смачивания является теплота смачивания; смачивание представляет собой экзотермический процесс ( $\Delta H < 0$ ), поскольку в данном случае граница раздела фаз «твердое тело – газ» полностью замещается границей раздела фаз «твердое тело – жидкость», а  $\sigma_{т-г} > \sigma_{т-ж}$ .

## **2.6. Смачивание реальных твердых тел. Модификация свойств поверхностей при помощи поверхностно-активных веществ**

При смачивании реальных твердых тел необходимо учитывать неизбежную шероховатость поверхности этих тел. Шероховатость характеризует микрорельеф поверхности твердого тела, т. е. наличие впадин, выступов и прочих дефектов на этой поверхности. Количественно шероховатость характеризуют при помощи *коэффициента шероховатости* ( $K_{ш}$ ), который представляет собой отношение фактической площади поверхности (с учетом площади выступов, впадин и т. д.) ( $S^{\#}$ ) к площади проекции поверхности на горизонтальную плоскость ( $S$ ):

$$K_{ш} = \frac{S^{\#}}{S}. \quad (2.33)$$

Величина коэффициента шероховатости всегда больше единицы ( $K_{ш} > 1$ ). Поверхность металлов даже после их шлифовки характеризуется величиной  $K_{ш} = 1,005-1,010$ .

Величины углов смачивания жидкостью гладкой ( $\Theta$ ) и шероховатой поверхности ( $\Theta_{ш}$ ) связаны *уравнением Венцеля – Дерягина*:

$$K_{ш} = \frac{\cos \Theta_{ш}}{\cos \Theta}. \quad (2.34)$$

Поскольку  $K_{ш} > 1$ , то  $|\cos \Theta_{ш}| > |\cos \Theta|$ . При смачивании ( $\Theta < 90^\circ$ ,  $\cos \Theta > 0$ )  $\cos \Theta_{ш} > \cos \Theta$ ,  $\Theta_{ш} < \Theta$ , поэтому шероховатость увеличивает смачиваемость; при несмачивании ( $\Theta > 90^\circ$ ,  $\cos \Theta < 0$ )  $\cos \Theta_{ш} < \cos \Theta$ ,  $\Theta_{ш} > \Theta$ , поэтому шероховатость усиливает несмачиваемость. Иначе говоря, при увеличении степени развитости смачиваемой поверхности происходит усиление процессов смачивания или несмачивания жидкостью этой поверхности.

На практике часто возникает проблема, связанная с изменением природы поверхности материала без изменения свойств объема этого материала. Иными словами, иногда есть необходимость сделать поверхность полярного материала (керамика, древесина и т. д.), являющегося гидрофильным (смачиваемым водой), гидрофобной (не смачиваемой водой). И наоборот, порой нужно, чтобы поверхность неполярного материала (полиэтилен, полистирол и т. д.), являющегося олеофильным (смачиваемым маслом), сделать олеофобной (не смачиваемой маслом). В первом случае говорят о *гидрофобизации (олеофилизации)*, а во втором – о *гидрофилизации (олеофобизации)* поверхности.

Существует два основных способа изменения природы поверхности материала – *адгезионная* или *адсорбционная лиофилизация (лиофобизация)*. При адгезионной лиофилизации (лиофобизации) на поверхность материала наносят слой адгезива, который образует прочный адгезионный контакт с поверхностью материала, но обладает другими поверхностными характеристиками (рис. 2.14). Примерами адгезионной гидрофобизации могут служить покраска древесины масляными или эмалевыми (алкидными) красками, а также воронение стали.

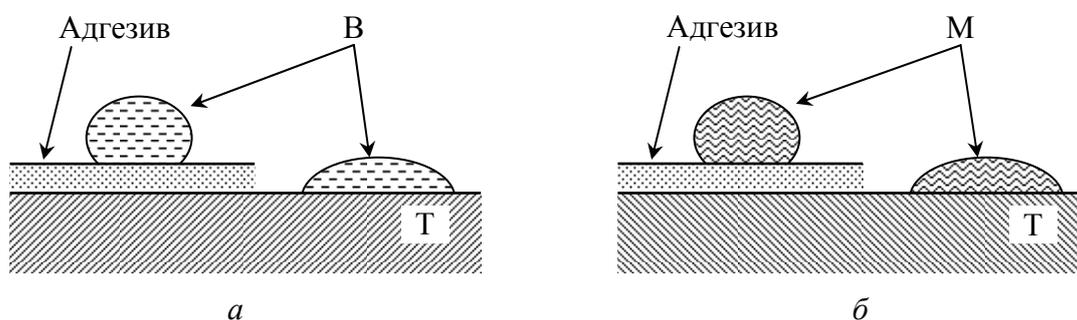


Рис. 2.14. Адгезионная гидрофобизация (а) и гидрофилизация (б) поверхности:

В (вода) – полярная жидкость; М (масло) – неполярная жидкость

При адсорбционной лиофилизации (лиофобизации) на поверхность материала тем или иным способом наносят ПАВ, которое

\* Более общим термином является *лиофилизация (лиофобизация)* поверхности, т. е. приближение поверхности по свойствам к какому-то растворителю: о гидрофилизации говорят, если растворитель (жидкость) является полярным, а об олеофилизации – если растворитель (жидкость) неполярен.

образует на поверхности этого материала мономолекулярный слой. Молекулы ПАВ определенным образом ориентируются на твердой поверхности, поэтому результатом адсорбции ПАВ является изменение природы поверхности (гидрофильная поверхность становится гидрофобной, и наоборот) (рис. 2.15). Примером адсорбционной гидрофобизации служит обработка тканей специальными составами для придания им водоотталкивающих свойств (брэзент для палаток, ткани для одежды и т. д.).

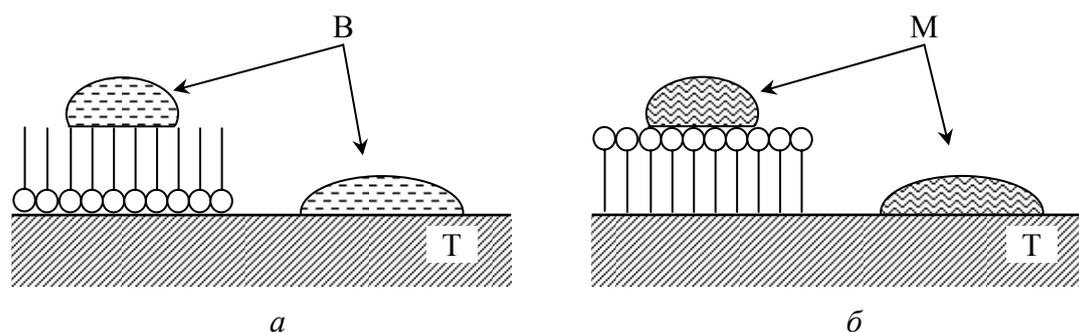


Рис. 2.15. Адсорбционная гидрофобизация (а) и гидрофилизация (б) поверхности:  
 В (вода) – полярная жидкость;  
 М (масло) – неполярная жидкость; о — ПАВ

Каждый из способов имеет свои достоинства и недостатки. Адсорбционная лиофилизация (лиофобизация) требует меньшего расхода модификатора поверхности, чем адгезионная: толщина мономолекулярного слоя ПАВ не превышает несколько десятков ангстрем ( $d < 10^{-9}$  м), а толщина адгезионного покрытия варьируется от долей микрометра до миллиметров ( $d = 10^{-4} - 10^{-3}$  м). С другой стороны, прочность контакта «адгезив – субстрат» обычно значительно выше, чем энергия связи молекул ПАВ с поверхностью, вследствие чего нанесенное адгезионным способом покрытие, как правило, более стойко и долговременно.

## Раздел 3 КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 3.1. Кривизна межфазной поверхности. Избыточное давление. Уравнение Лапласа

Поверхность раздела фаз на практике часто бывает не плоской, а искривленной. Рассмотрим влияние кривизны поверхности, разделяющей две несмешивающиеся жидкости, на величину их внутреннего давления. Пусть изначально плоская поверхность искривляется, объем одной фазы увеличивается ( $dV_1 > 0$ ), а второй – уменьшается ( $dV_2 < 0$ ), причем, если объем всей системы неизменен ( $V = \text{const}$ ), то  $dV_1 = -dV_2$ . Если процесс протекает при постоянной температуре и не сопровождается изменением количества молей компонентов системы, то выражение для полного дифференциала энергии Гельмгольца системы имеет вид

$$dF = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \sigma dS, \quad (3.1)$$

где  $p_1, p_2$  – внутренние давления в фазах 1 и 2 соответственно;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $dS$  – изменение площади поверхности раздела фаз.

В состоянии равновесия  $dF = 0$ , поэтому из предыдущего выражения можно получить *уравнение (закон) Лапласа*:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \sigma \frac{dS}{dV}, \quad (3.2)$$

характеризующее избыток давления со стороны выпуклой поверхности. Параметр  $dS/dV$  в этом уравнении называют *кривизной поверхности*, при этом считается, что поверхность имеет положительную кривизну ( $dS/dV > 0$ ), если она выпукла (центр кривизны находится под поверхностью), и отрицательную кривизну ( $dS/dV < 0$ ), если она вогнута (центр кривизны расположен над поверхностью).

Если искривленная поверхность имеет сферическую форму, то параметр  $dS/dV$  для такой поверхности принимает значение  $2/r$ , где  $r$  – радиус кривизны поверхности.

Уравнение Лапласа для такой поверхности имеет следующий вид:

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r}, \quad (3.3)$$

где знак «+» записан для выпуклой, а знак «-» – для вогнутой поверхности.

Избыточное (дополнительное) давление ( $\Delta p$ ) всегда направлено к центру кривизны поверхности. Как видно из закона Лапласа, влияние кривизны поверхности на избыточное давление тем больше, чем сильнее поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Если давление в одной из контактирующих фаз можно поддерживать постоянным (например, атмосферное давление в воздушной фазе), то разность давлений ( $\Delta p$ ) будет характеризовать изменение давления в конденсированной фазе, поверхность которой имеет кривизну с радиусом кривизны ( $r$ ), по сравнению с давлением в такой же фазе, поверхность которой имеет плоскую форму (ровная поверхность, радиус кривизны  $r = \infty$ ):

$$\Delta p = p_r - p_\infty = \pm \frac{2\sigma}{r}.$$

Таким образом, давление под выпуклой поверхностью больше, а под вогнутой – меньше, чем под плоской, причем разность давлений будет тем больше, чем сильнее кривизна поверхности (положительная или отрицательная).

При помощи закона Лапласа легко объяснить, почему маленькие капли жидкости (воды) испаряются значительно быстрее больших (при постоянном внешнем давлении и, следовательно, постоянном парциальном давлении паров воды в атмосфере).

Поскольку искривление поверхности жидкости наиболее сильно выражено в узких протяженных сосудах, называемых *капиллярами*, оно (искривление поверхности) обуславливает протекание различных так называемых *капиллярных явлений*, к которым относятся капиллярное поднятие (или опускание) жидкости, капиллярная конденсация и ряд других явлений.

### 3.2. Капиллярные явления. Капиллярное давление. Уравнение Жюрена

**Капиллярные явления** – это поверхностные явления, происходящие на границе раздела трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. Они наблюдаются в узких сосудах (капиллярах, капиллярно-пористых телах), которые содержат жидкость и у которых расстояние между стенками очень мало. Поведение жидкости в капилляре зависит от природы жидкости и материала капилляра, т. е. от величины угла смачивания. Согласно уравнению Юнга, величина угла смачивания определяется соотношением величин  $\sigma_{т-г}$  и  $\sigma_{т-ж}$ . Если  $\sigma_{т-г} > \sigma_{т-ж}$ , то  $\Theta < 90^\circ$ , жидкость ( $Ж_1$ ) смачивает стенки капилляра и образуется вогнутая поверхность (поверхность с отрицательной кривизной). Жидкость в капилляре поднимается на высоту  $h_1$  (рис. 3.1, а). Если  $\sigma_{т-г} < \sigma_{т-ж}$ , то  $\Theta > 90^\circ$ , жидкость ( $Ж_2$ ) не смачивает стенки капилляра. Образуется выпуклая поверхность (поверхность с положительной кривизной). Жидкость в капилляре опускается на высоту  $h_2$  (рис. 3.1, б).

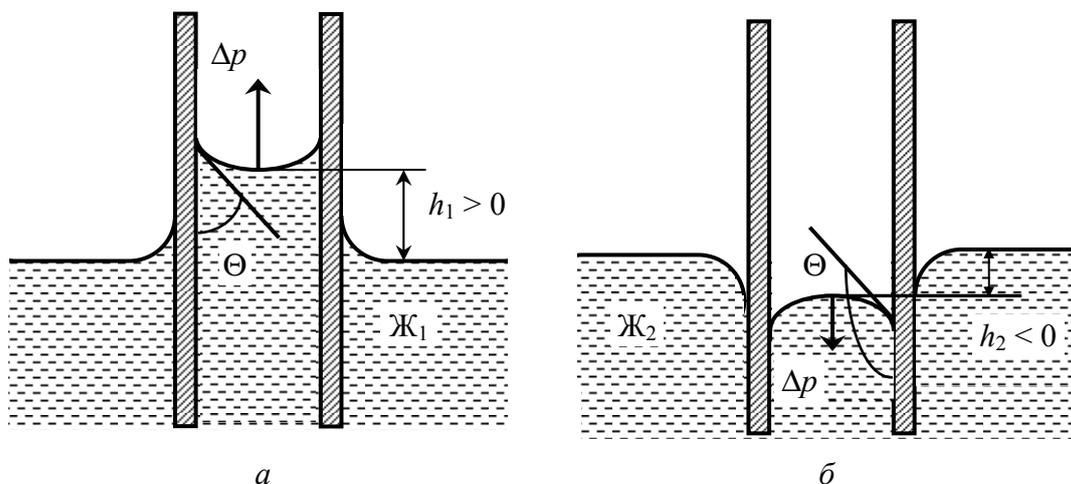


Рис. 3.1. Изменение уровня жидкости в капилляре в случае смачивания (а) и несмачивания (б) стенок капилляра жидкостью

Искривление поверхности жидкости в капилляре вызывает изменение сил межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое и, как следствие, изменение величины равнодействующей молекулярных сил. При этом происходит изменение внутреннего

давления жидкости на величину  $\Delta p$ , называемую **капиллярным давлением** и рассчитываемую по уравнению Лапласа:

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{ж-г}}{r}, \quad (3.4)$$

где  $r$  – радиус кривизны сферической поверхности жидкости.

Если жидкость смачивает стенки капилляра, то ее внутреннее давление под вогнутой поверхностью уменьшается на величину  $\Delta p$  по сравнению с давлением под плоской поверхностью. Если жидкость не смачивает стенки капилляра, то ее внутреннее давление увеличивается на величину  $\Delta p$ . Поэтому  $\Delta p$  всегда направлено к центру кривизны жидкости.

Получим формулу, которая устанавливает взаимосвязь между высотой поднятия жидкости в капилляре ( $h$ ), поверхностным натяжением жидкости ( $\sigma_{ж-г}$ ), углом смачивания ( $\Theta$ ) и радиусом капилляра ( $R$ ). Для этого представим мениск жидкости в капилляре в увеличенном виде в случае смачивания (рис. 3.2).

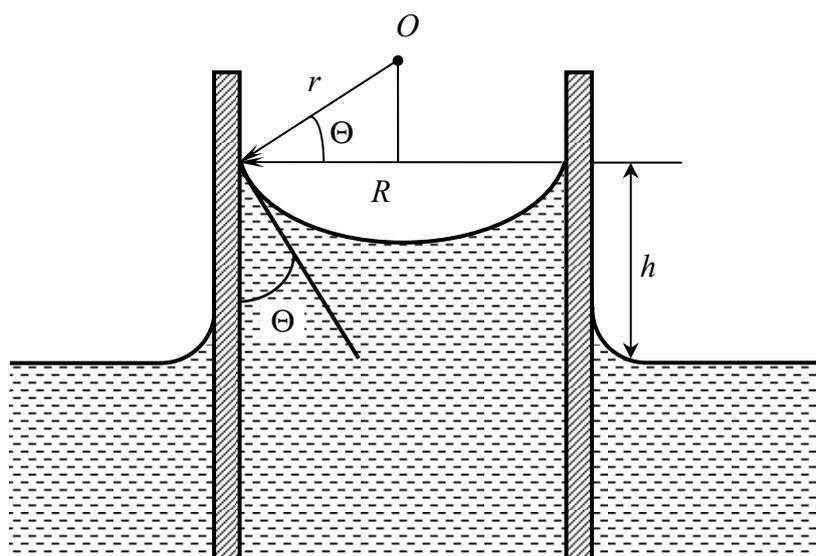


Рис. 3.2. К выводу соотношения между кривизной поверхности жидкости в капилляре ( $r$ ) и радиусом этого капилляра ( $R$ )

Под действием возникшего капиллярного давления жидкость в капилляре будет подниматься до тех пор, пока капиллярное давление не станет равным гидростатическому давлению столба жидкости высотой  $h$ :

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{\text{ж-г}}}{r} = (\rho - \rho_0)gh, \quad (3.5)$$

где  $r$  – радиус кривизны поверхности жидкости в капилляре;  $\rho$  – плотность жидкости;  $\rho_0$  – плотность газовой фазы (воздуха);  $g$  – ускорение свободного падения.

Поскольку экспериментально измерить  $r$  достаточно трудно, выразим его через угол смачивания ( $\Theta$ ) и радиус капилляра ( $R$ ). Из рис. 3.2 видно, что  $r = R / \cos \Theta$ . Тогда высоту поднятия жидкости в капилляре можно рассчитать по *уравнению Жюрена*:

$$h = \frac{2\sigma_{\text{ж-г}} \cos \Theta}{R(\rho - \rho_0)g}. \quad (3.6)$$

При отсутствии смачивания ( $\Theta > 90^\circ$ ,  $\cos \Theta < 0$ ) уровень жидкости в капилляре опускается на величину  $h_2$ . При полном смачивании  $\Theta = 0^\circ$ ,  $\cos \Theta = 1$ , в этом случае радиус кривизны равен радиусу капилляра.

Чем меньше радиус капилляра, тем больше высота поднятия жидкости в нем. Например, в стеклянных капиллярах с  $R = 1$  мм вода поднимается на высоту  $h = 1,5$  см, если  $R = 1$  мкм, то  $h = 15$  м, если  $R = 1$  нм, то  $h = 15$  км.

Поскольку  $\rho \gg \rho_0$ , величиной  $\rho_0$  в уравнении (3.6) часто пренебрегают и на практике уравнение Жюрена используют в виде

$$h = \frac{2\sigma_{\text{ж-г}} \cos \Theta}{R\rho g}. \quad (3.7)$$

Величина угла смачивания стеклянного капилляра многими смачивающими его жидкостями достаточно мала ( $\Theta < 10^\circ$ ), тогда при приближенных расчетах уравнение Жюрена выглядит следующим образом:

$$h \approx \frac{2\sigma_{\text{ж-г}}}{R\rho g}. \quad (3.8)$$

Относительная погрешность, обусловленная приравнением угла смачивания к нулю, в этих случаях, как правило, невелика и обычно не превышает 1,5%.

Капиллярным поднятием жидкостей обусловлен ряд известных явлений и процессов: пропитка бумаги, тканей; поступление воды и питательных веществ вверх по стеблям растений и стволам

деревьев и т. д. Капиллярные явления проявляются на границе раздела трех фаз «газ (жидкость) – жидкость – твердое тело» (Г(Ж)/Ж(Т), т. е. для их возникновения необходимо наличие мениска жидкости. Этими явлениями объясняется формуемость речного песка после его смачивания, комкование порошков при сушке и т. д. Гидрофобизация поверхности твердого тела приводит к обратному результату.

Большое практическое значение имеет капиллярная постоянная жидкости ( $a$ ), которая характеризует тот размер (радиус) капилляра, при котором ( $R < a$ ) становятся существенными капиллярные явления:

$$a = \sqrt{hR} = \sqrt{\frac{2\sigma_{ж-г} \cos \Theta}{\rho g}}. \quad (3.9)$$

Так, например, для воды при  $T = 293 \text{ К}$  в стеклянном сосуде величина  $a$  составляет  $\sim 3,8 \text{ мм}$ , т. е. к капиллярам относятся стеклянные трубки, внутренний радиус которых меньше этой величины (если внутренний радиус трубки больше капиллярной постоянной жидкости, то капиллярными явлениями для этой жидкости в такой трубке на практике можно пренебречь).

Интересно отметить особенность, характерную для мыльных пузырей: если соединить пузырьки разного размера трубкой, то воздух из меньшего пузырька будет переходить в более крупный, причем до тех пор, пока на месте меньшего пузырька не образуется кривизна, равная кривизне большего пузырька.

### **3.3. Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Уравнение Томсона (Кельвина)**

При искривлении поверхности жидкости происходит изменение не только внутреннего давления жидкости, но и давления насыщенного пара над жидкостью. Таким образом, давление насыщенного пара над поверхностью жидкости зависит от кривизны этой поверхности. Искривление поверхности жидкости происходит в узких сосудах (капиллярах) либо вне их – вследствие уменьшения размера капель жидкости (увеличения степени их дисперсности).

Приращение энергии Гиббса системы в результате изменения ее дисперсности можно выразить уравнением

$$dG_{\text{д}} = -sdT + Vdp.$$

Для индивидуального вещества  $V = V_M$  ( $V_M$  – молярный объем), и при  $T = \text{const}$  получим:

$$dG_{\text{д}} = V_M dp, \quad \Delta G_{\text{д}} = V_M \Delta p.$$

Изменение давления ( $\Delta p$ ) можно выразить из уравнения Лапласа, которое для сферической поверхности имеет вид

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma_{\text{ж-г}}}{r}.$$

Подставив это уравнение в предыдущее, получим:

$$\Delta G_{\text{д}} = \pm \frac{2\sigma V_M}{r}, \quad (3.10)$$

где знак «+» относится к выпуклой, а знак «-» – к вогнутой поверхности.

Если рассматривать переход вещества из конденсированной (жидкой или твердой) фазы в газообразную, то изменение энергии Гиббса в ходе процесса можно выразить через давление насыщенного пара, приняв его за идеальный. Тогда изменение энергии Гиббса, связанное с изменением дисперсности (размера частиц конденсированной фазы), выражается формулой

$$\Delta G_{\text{д}} = RT \ln \frac{p_r}{p_{\infty}}, \quad (3.11)$$

где  $p_r, p_{\infty}$  – давление насыщенного пара над искривленной ( $r$  – радиус кривизны) и плоской поверхностью соответственно.

Левые части выражений (3.10) и (3.11) равны, поэтому мы можем приравнять и правые части, получив при этом **уравнение Томсона (Кельвина)**:

$$\ln \frac{p_r}{p_{\infty}} = \pm \frac{2\sigma V_M}{RT r}, \quad (3.12)$$

в котором знак «+» относится к выпуклой, а знак «-» – к вогнутой поверхности конденсированной фазы.

Из уравнения Томсона (Кельвина) следует, что при положительной кривизне (сферические капли) давление насыщенного пара над искривленной поверхностью капли тем выше, чем больше кривизна поверхности капли (т. е. чем меньше ее радиус). При отрицательной кривизне (поверхность жидкости в капиллярах, стенки которых смачиваются данной жидкостью) наблюдается обратная зависимость – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью снижается при увеличении кривизны поверхности (т. е. при уменьшении радиуса кривизны поверхности). Уравнение Томсона (Кельвина) позволяет объяснить механизм таких явлений, как изотермическая перегонка и капиллярная конденсация.

Суть *изотермической перегонки* заключается в том, что полидисперсный аэрозоль типа «жидкость – газ» с течением времени превращается в монодисперсный; при этом маленькие капли жидкости испаряются, а большие вырастают (достигая в конечном итоге одинакового размера). Интенсивное испарение маленьких капель жидкости (поверхность которых характеризуется максимальной кривизной) обусловлено тем, что насыщенное давление пара над их поверхностью значительно больше, чем над поверхностью больших капель (обладающих меньшей кривизной).

Под *капиллярной конденсацией* понимают конденсацию паров адсорбата в порах (капиллярах) адсорбента при давлении пара адсорбата, значительно меньшем давления насыщенного пара адсорбата (при этой температуре). Происходит это, опять же, вследствие того, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости (в капилляре) значительно меньше давления насыщенного пара над плоской поверхностью.

Уравнение Томсона (Кельвина) было выведено для описания процессов, протекающих над искривленной поверхностью раздела фаз «жидкость – газ», однако может применяться также для поверхностей раздела фаз «твердое тело – газ» и «твердое тело – жидкость». Экспериментально было найдено, что *растворимость* твердых тел в жидкостях также зависит от размера частиц твердой фазы (от степени дисперсности этой фазы):

$$\ln \frac{c_D}{c_\infty} = \pm \frac{4\sigma V_M}{RTd}, \quad (3.13)$$

где  $c_D$ ,  $c_\infty$  – растворимость дисперсных частиц ( $d$  – средний диаметр частиц) и макрочастиц (поверхность которых можно полагать плоской) соответственно;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $V_M$  – молярный объем твердой фазы; знак «+» относится к выпуклой, а знак «-» – к вогнутой поверхности конденсированной фазы.

Таким образом, если в растворитель вносить частицы твердой фазы достаточно малого размера (наноразмерные частицы), то может образоваться пересыщенный раствор, который термодинамически будет неустойчив (по сравнению с равновесным насыщенным при данной температуре раствором), однако по причине кинетических затруднений при кристаллизации способен существовать достаточно длительное время.

Если частицы твердой фазы, контактирующие с насыщенным раствором, имеют неправильную форму, то в соответствии с приведенным выше уравнением участки с положительной кривизной (выпуклости, выступы, выросты и т. д.) будут растворяться ( $c_D^+ > c_\infty$ ), а с отрицательной (впадины, вогнутости и т. д.), наоборот, наращиваться ( $c_D^- < c_\infty$ ). Таким образом, в результате длительного контакта с насыщенным раствором частицы твердого вещества приобретают правильную форму, отвечающую равновесному состоянию. Для получения качественных монокристаллов их всегда длительное время выдерживают в маточном растворе (или расплаве); при этом кристаллы приобретают правильную форму и находят широкое применение, в том числе в ювелирной промышленности.

Качественно объяснить влияние кривизны поверхности на растворимость твердых тел (а также на давление пара над искривленной поверхностью) можно следующим образом.

Молекулы (атомы, ионы), которые расположены на выпуклой поверхности, испытывают притяжение со стороны меньшего числа молекул (атомов, ионов), чем молекулы, находящиеся на плоской поверхности; в случае вогнутой поверхности наблюдается обратная ситуация. Поэтому молекулам с выпуклой поверхности конденсированной (твердой или жидкой) фазы в контактирующие с ней жидкость или пар перейти легче, а с вогнутой поверхности – труднее, чем молекулам, расположенным на плоской поверхности.

Степень дисперсности может влиять и на положение химического равновесия:

$$\Delta G_{\text{д}}^{\circ} = -RT \ln \frac{K_D}{K}, \quad (3.14)$$

где  $\Delta G_{\text{д}}^{\circ}$  – приращение химического сродства, обусловленное дисперсностью;  $K_D$ ,  $K$  – константы равновесия гетерогенной химической реакции с участием нано- и макрочастиц соответственно.

С увеличением дисперсности (уменьшением размера частиц) резко возрастает *реакционная способность* веществ. Так, например, золото с соляной кислотой не взаимодействует, а коллоидное золото растворяется в ней. Грубодисперсная сера плохо взаимодействует с солями серебра, а коллоидная вытесняет из них анионы, образуя сульфид серебра.

Дисперсность вещества влияет также на температуры его плавления или кипения, что используется при получении специальных стекол, керамики, а также в порошковой металлургии. Зависимость температуры плавления (кипения) дисперсного вещества ( $T_{\text{д}}$ ) от величины эффективного радиуса образующих его частиц ( $r$ ) выражает соотношение

$$T_{\text{д}} = T_{\infty} - \frac{2\sigma V_M}{r\Delta H_{\text{ф.п}}}, \quad (3.15)$$

где  $T_{\infty}$  – температура плавления (кипения) недиспергированного вещества;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $V_M$  – молярный объем;  $\Delta H_{\text{ф.п}}$  – теплота плавления (испарения) вещества.

Как видно из формулы (3.15), с уменьшением  $r$  температуры плавления и кипения вещества снижаются ( $\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$ ), причем довольно сильно. Так, например, температура плавления недиспергированного (массивного) серебра составляет 1233 К, тогда как дисперсное серебро, состоящее из кубических частиц с длиной ребра 20 нм, плавится уже при 593 К (понижение температуры плавления, обусловленное дисперсностью вещества, составляет 640 К).

## Раздел 4

# АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ГАЗ»

### 4.1. Основные понятия. Классификация адсорбентов

*Адсорбция* представляет собой процесс концентрирования вещества на поверхности раздела фаз (межфазной поверхности). Если адсорбция из газовой или жидкой фазы происходит на поверхности твердого тела, то это тело называется *адсорбентом*. Вещество, которое концентрируется (адсорбируется) на поверхности адсорбента, называется *адсорбатом* (или *адсорбтивом*).

По виду адсорбата различают *молекулярную* и *ионную адсорбцию*\*. В первом случае на поверхности раздела фаз вещество концентрируется в виде молекул, во втором – в виде ионов. Обратный адсорбции процесс удаления адсорбата с поверхности адсорбента называется *десорбцией*. В однокомпонентных системах при формировании поверхностного слоя происходит изменение его структуры (сгущение, уплотнение), которое часто называют *автоадсорбцией*.

По своей природе адсорбенты делят на две группы: *полярные* и *неполярные*. Примерами полярных адсорбентов являются глина, силикагель, алюмогель; примерами неполярных – сажа, активированный уголь. Различают также *дисперсные* и *пористые адсорбенты*. Дисперсные адсорбенты представляют собой порошки с частицами различной формы и размеров, пористые – сплошные тела, пронизанные большим количеством пор (отверстий) различного вида, формы и размеров. Исходя из размера частиц дисперсные адсорбенты делят на *грубо-*, *микро-* и *ультрамикродисперсные*;

---

\* Еще одной разновидностью адсорбции является *ионный обмен*, в ходе которого ионы, входящие в состав адсорбента (ионита), замещаются ионами контактирующего с адсорбентом (ионитом) раствора. Поскольку ионный обмен связан с адсорбцией ионов из раствора электролита и десорбцией ионов с твердой поверхности в раствор, его называют *ионообменной адсорбцией*.

в зависимости от диаметра пор пористые адсорбента подразделяют на макро-, мезо- (или переходно-) и микропористые адсорбенты (таблица).

### Классификация адсорбентов\*

<i>Дисперсные адсорбенты</i>		
Тип	Диаметр частиц $d$ , м	Удельная поверхность* $S_{уд}$ , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
Грубодисперсные	$>10^{-5}$	$<0,3$
Микродисперсные	$10^{-5}-10^{-7}$	0,3–30
Ультрамикродисперсные	$10^{-7}-10^{-9}$	30–3000
<i>Пористые адсорбенты</i>		
Тип	Радиус пор $r$ , нм	Удельная поверхность* $S_{уд}$ , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
Макропористые	$>100-200$	0,5–2,0
Мезопористые (переходно-пористые)	1,5–100	10–500
Микропористые	0,5–1,5	500–1000

\* Рассчитана для материала с плотностью  $\rho \approx 2 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ .

Основной количественной характеристикой адсорбентов является величина их удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), которая представляет собой отношение общей поверхности адсорбента ( $S_{общ}$ ) к его массе ( $m$ ) или объему ( $V$ ):

$$S_{уд} = \frac{S_{общ}}{m}, [S_{уд}] = \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1} (\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}),$$

$$S_{уд} = \frac{S_{общ}}{V}, [S_{уд}] = \text{м}^2 \cdot \text{м}^{-3}, \text{ или } \text{м}^{-1}.$$

Удельная поверхность дисперсных адсорбентов связана со средним диаметром образующих их частиц соотношением

$$S_{уд} = \frac{6}{d\rho}, \quad (4.1)$$

где  $\rho$  – плотность адсорбента,  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ .

\* Применяемые на практике адсорбенты являются полидисперсными системами: дисперсные адсорбенты состоят из частиц разных размеров, а пористые пронизаны порами различного диаметра. Для удобства при описании адсорбентов используют так называемый *средний* (или «*эффективный*») размер частиц или пор.

Как видно из уравнения (4.1), величина удельной поверхности дисперсного адсорбента при увеличении среднего диаметра образующих этот адсорбент частиц *гиперболически уменьшается*. Аналогичным образом удельная поверхность пористых адсорбентов зависит от размера имеющихся в них пор (при условии постоянства общего объема пор в адсорбенте):

$$S_{\text{уд}} = \frac{2\Pi}{R}, \quad (4.2)$$

где  $\Pi$  – пористость, м<sup>3</sup>/г;  $R$  – радиус пор, м.

Дисперсные адсорбенты получают путем дробления и измельчения (истирания, перетирания); при механическом измельчении, как правило, не удается получить порошки с размерами частиц менее 1 мкм, поскольку дальнейшему уменьшению размеров частиц препятствуют силы когезии (при использовании современных высокоэнергетических методов размола (коллоидные мельницы и др.) удается получать порошки с частицами меньшего размера (до нескольких десятком нанометров)).

Для получения пористых адсорбентов используют другие методы. Так, неорганические полярные адсорбенты (силикагели, алюмогели, алюмосиликагели, активный оксид магния и т. д.) получают золь-гель методом с последующими сушкой, дроблением, гранулированием или брикетированием (размер зерен конечного продукта составляет обычно 0,1–7,0 мм). Примером неорганических адсорбентов являются *цеолиты* («кипящие камни») – алюмосиликаты со строго регулярной кристаллической структурой, размеры полостей которых составляют 0,4–1,1 нм; столь малые размеры каналов позволяют использовать цеолиты в качестве *молекулярных сит* при выделении из жидких растворов молекул (ионов) отдельного вида. Особенностью синтеза цеолитов является проведение процесса кристаллизации материала после образования собственно алюмосиликагеля.

Неполярные пористые адсорбенты получают путем обработки макропористых материалов агрессивными газами или жидкостями при повышенных температурах; при этом образуются пористые тела губчатой структуры – активированные угли. При активации угля до степени обгара ~50% (доля угля, выгоревшего при активации) в нем образуется значительное количество *микропор*. Другим способом активации углей является обработка их некоторыми солями или неорганическими кислотами при повышенных температурах.

Иногда поверхность активированных углей дополнительно обрабатывают различными реагентами с целью придания этой поверхности особых свойств (кислотных или основных).

Как упоминалось выше, одной из важнейших характеристик пористых тел являются размеры пронизывающих их пор. Помимо этого, при описании пористых тел важно знать их *пористость*, а также вид и форму пор в этих телах. Пористость определяют как объем пор, приходящийся на единицу объема тела, т. е. долю пустот в его структуре:

$$\Pi = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{общ}}} 100\%, \quad (4.3)$$

или как объем пор в единице массы тела (адсорбента):

$$\Pi = \frac{V_{\text{пор}}}{m}, \quad [\Pi] = \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1} \quad (\text{м}^3 \cdot \text{г}^{-1}). \quad (4.4)$$

В зависимости от вида выделяют *открытые*, или *сквозные* (имеющие два и более выхода на поверхность частицы адсорбента), *полуоткрытые* (имеющие один выход на поверхность адсорбента) и *закрытые*, или *внутренние*, *поры* (не имеющие выхода на поверхность) (рис. 4.1, а). По форме различают *конусообразные*, *цилиндрические* и *бутылкообразные поры* (рис. 4.1, б). В первых радиус устья (выхода на поверхность) поры ( $R_1$ ) намного больше радиуса дна поры ( $R_2$ ,  $R_2 \rightarrow 0$ ):  $R_1 \gg R_2$ ; во вторых радиус пор один и тот же по всей ее протяженности:  $R_1 = R_2$ ; радиус устья бутылкообразных пор, в отличие от конусообразных, намного меньше радиуса дна поры:  $R_1 \ll R_2$ .

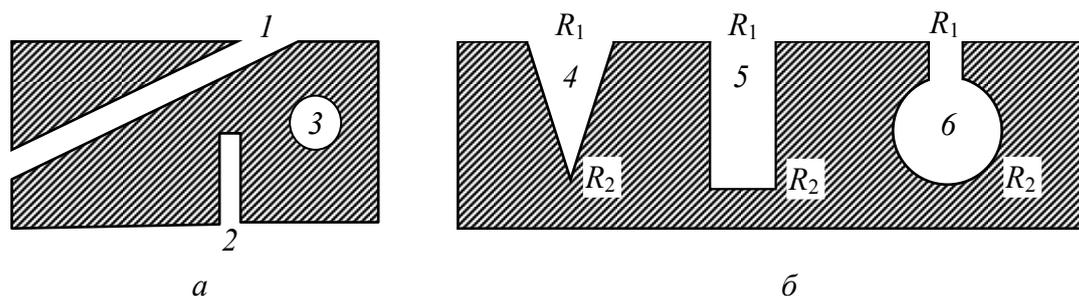


Рис. 4.1. Виды (а) и формы (б) пор:  
 1 – открытые; 2 – полуоткрытые; 3 – закрытые;  
 4 – конусообразные полуоткрытые; 5 – цилиндрические полуоткрытые;  
 6 – бутылкообразные полуоткрытые

Понятно, что в реальных адсорбентах присутствуют поры различного вида, формы и размеров, поэтому при описании этих тел применяют усредненные характеристики.

## 4.2. Виды адсорбции и способы ее выражения

Как было указано выше (см. подразд. 4.1), в зависимости от вида адсорбата различают *молекулярную, ионную адсорбцию* и *ионный обмен*. Исходя из силы взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом выделяют *физическую* и *химическую адсорбцию* (*хемосорбцию*). Физическая адсорбция протекает за счет образования между адсорбатом и адсорбентом слабых, ван-дер-ваальсовых связей, она протекает быстро и обратимо, теплота адсорбции невелика ( $-\Delta H_{\text{адс}} < 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), а среднее время пребывания молекулы адсорбата на поверхности адсорбента составляет  $10^{-12}$ – $10^{-6}$  с. При хемосорбции между адсорбатом и адсорбентом образуются прочные химические связи, хемосорбция протекает медленно и необратимо, теплота адсорбции велика ( $-\Delta H_{\text{адс}} > 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), а среднее время пребывания молекулы адсорбата на поверхности адсорбента больше 0,01 с и, в зависимости от величины  $\Delta H_{\text{адс}}$ , изменяется в пределах  $10^{-2}$ – $10^{100}$  с\*.

По способу выражения различают *абсолютную (a)* и *избыточную (Г) адсорбцию*.

Под абсолютной адсорбцией понимают количество молей адсорбата, приходящееся на единицу площади поверхности раздела фаз (межфазной поверхности, поверхности адсорбента):

$$a = \frac{n_{\text{пов}}}{S}, [a] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (4.5)$$

где  $n_{\text{пов}}$  – количество молей адсорбата на межфазной поверхности;  $S$  – площадь межфазной поверхности.

---

\* Строго говоря, при хемосорбции, как и при физической адсорбции, устанавливается адсорбционное равновесие, характеризующееся равенством скоростей адсорбции и десорбции. Вместе с тем, если в действительности скорость десорбции очень мала (например, время пребывания молекулы адсорбата на поверхности адсорбента составляет год (при  $\Delta H_{\text{адс}} = -120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) или хотя бы неделю (при  $\Delta H_{\text{адс}} = -100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ )), то такую адсорбцию можно считать протекающей практически необратимо.

Если адсорбция протекает на твердой поверхности, то величину  $a$  чаще определяют как количество молей адсорбата, приходящееся на единицу массы адсорбента:

$$a' = \frac{n_{\text{пов}}}{m}, [a'] = \text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}, \quad (4.6)$$

где  $m$  – масса адсорбента.

Легко заметить, что параметры  $a$  и  $a'$  связывает величина удельной поверхности адсорбента:

$$a' = aS_{\text{уд}}. \quad (4.7)$$

На практике величина абсолютной адсорбции может быть выражена и в других единицах (г (адсорбата)/г (адсорбента), мл (адсорбата)/мл (адсорбента) и др.).

Под избыточной адсорбцией (или адсорбцией по Гиббсу) понимают избыток количества молей вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в таком же объеме внутри фазы, отнесенный к единице площади поверхности раздела фаз (межфазной поверхности):

$$\Gamma = \frac{n_{\text{пов}} - n_{\text{об}}}{S}, [\Gamma] = \text{моль} \cdot \text{м}^{-2}. \quad (4.8)$$

Абсолютную адсорбцию применяют при количественном описании адсорбции на любых границах раздела фаз, а избыточную – чаще всего на поверхности раздела фаз «жидкость – газ» (реже на границах раздела фаз «жидкость – жидкость» и «твердое тело – жидкость»).

### 4.3. Мономолекулярная адсорбция. Теория Лэнгмюра

Изотерма молекулярной адсорбции в общем случае имеет вид, изображенный на рис. 4.2. При малых значениях парциального давления адсорбата ( $p \rightarrow 0$ , область I) для описания зависимости  $a = f(p)$  применяют *адсорбционное уравнение Генри*:

$$a = K_{\Gamma} p, \quad (4.9)$$

где  $K_{\Gamma}$  – константа Генри,  $[K_{\Gamma}] = \text{Па}^{-1}$ .

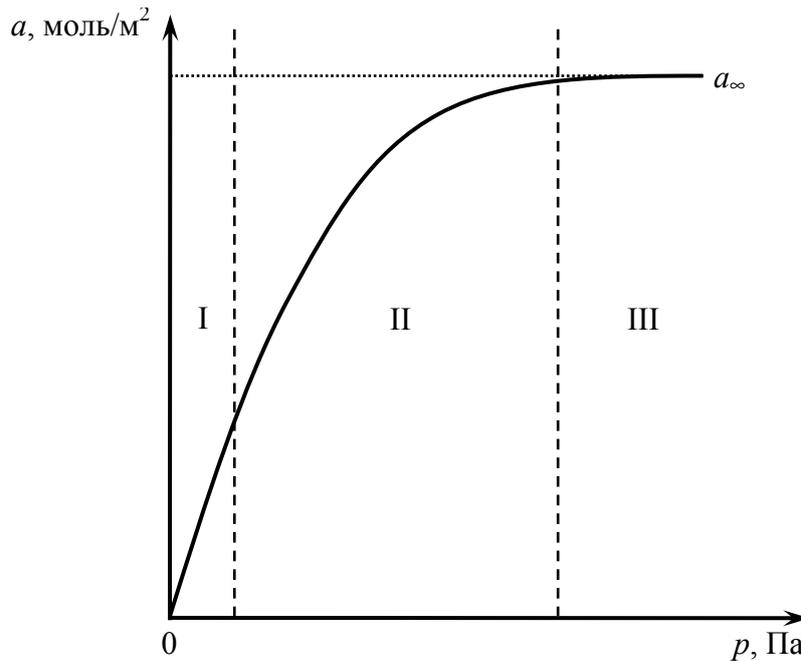


Рис. 4.2. Изотерма абсолютной адсорбции

При средних концентрациях растворенного вещества (левая часть области II) адсорбцию часто описывают при помощи **эмпирического уравнения Фрейндлиха**:

$$a = Kp^{1/n}, \quad (4.10)$$

где  $K, n$  – постоянные в уравнении Фрейндлиха, подбираемые опытным путем для наилучшего описания зависимости  $a = f(p)$ .

Первой теорией, позволяющей количественно описывать зависимости  $a = f(c)$  в широком интервале концентраций, явилась **теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра**, разработанная им в начале XX в. для описания молекулярной адсорбции на границе раздела фаз «твердое тело – газ». Теория базировалась на следующих положениях:

1) адсорбция молекул адсорбата происходит только на **активных центрах** (выступах, местах локализации ненасыщенных связей и т. п.) вплоть до образования насыщенного **мономолекулярного слоя** (при этом поверхность адсорбента полностью заполняется слоем адсорбата толщиной в одну молекулу);

2) активные центры **энергетически эквивалентны** (энергия адсорбции молекул адсорбата на любом активном центре одинакова);

3) адсорбция *локализована* (каждый активный центр взаимодействует только с одной молекулой адсорбата; адсорбированная молекула *не может перемещаться* в адсорбционном слое от одного активного центра к другому); находящиеся в адсорбционном слое молекулы адсорбата не взаимодействуют друг с другом;

4) при адсорбции между адсорбатом и адсорбентом *не образуется* химическая связь; взаимодействие происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса; теплота адсорбции невелика ( $\Delta H_{\text{адс}} > -40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), т. е. речь идет о *физической адсорбции*;

5) адсорбция носит *динамический характер* (наряду с адсорбцией происходит и десорбция, состояние адсорбционного равновесия характеризуется равенством скоростей этих процессов).

Рассмотрим кинетический вывод уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра, основанный на том, что в состоянии адсорбционного равновесия скорости процессов адсорбции ( $v_{\text{адс}}$ ) и десорбции ( $v_{\text{дес}}$ ) адсорбата одинаковы:

$$v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}} \quad (4.11)$$

Обозначим *степень заполнения поверхности* адсорбента, или долю поверхности адсорбента, занятую молекулами адсорбата, буквой  $\Theta$ , тогда  $(1 - \Theta)$  будет представлять собой долю свободной поверхности адсорбента. По физическому смыслу

$$\Theta = \frac{a}{a_{\infty}}, \quad (4.12)$$

где  $a$  – адсорбция по Лэнгмюру,  $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2}$ ;  $a_{\infty}$  – предельная адсорбция по Лэнгмюру, т. е. максимально возможное количество молей адсорбата, которое в виде мономолекулярного слоя способно адсорбироваться на поверхности адсорбента площадью  $1 \text{ м}^2$ ,  $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Скорость адсорбции ( $v_{\text{адс}}$ ) пропорциональна парциальному давлению адсорбата ( $p$ , Па) и доле свободной поверхности адсорбента  $(1 - \Theta)$ :

$$v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}}(1 - \Theta)p, \quad (4.13)$$

где  $k_{\text{адс}}$  – константа скорости адсорбции,  $\text{моль} \cdot \text{Па}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Скорость десорбции ( $v_{\text{дес}}$ ) определяется только долей занятой адсорбатом поверхности адсорбента ( $\Theta$ ):

$$v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \Theta, \quad (4.14)$$

где  $k_{\text{дес}}$  – константа скорости десорбции, моль  $\cdot$  м<sup>-2</sup>  $\cdot$  с<sup>-1</sup>.

При наступлении в системе адсорбционного равновесия получим:

$$k_{\text{адс}}(1 - \Theta)p = k_{\text{дес}} \Theta. \quad (4.15)$$

Выразим из (4.15) величину  $\Theta$ :

$$\Theta = \frac{k_{\text{адс}} p}{k_{\text{дес}} + k_{\text{адс}} p}. \quad (4.16)$$

Разделим числитель и знаменатель (4.16) на  $k_{\text{дес}}$  и введем обозначение:

$$K = \frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}}, \quad (4.17)$$

где  $K$  – константа адсорбционного равновесия, Па<sup>-1</sup>.

Последовательно подставляя (4.17) и (4.12) в (4.16), получим выражения (4.18), (4.19), которые представляют собой аналитические выражения *уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра*:

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (4.18)$$

$$a = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (4.19)$$

где  $p$  – равновесное парциальное давление адсорбата, т. е. парциальное давление адсорбата в системе после установления адсорбционного равновесия.

Иногда при описании адсорбции уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра записывают в виде

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (4.20)$$

где  $K$  – константа адсорбционного равновесия, л  $\cdot$  моль<sup>-1</sup>;  $c$  – равновесная концентрация адсорбата в газовой фазе, моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>.

Графическая зависимость  $a = f(p)$  при  $T = \text{const}$  называется изотермой адсорбции и имеет вид, представленный на рис. 4.2

(см. на с. 61). Как видно из рисунка, эту зависимость можно разбить на три области.

В области I зависимость  $a = f(p)$  имеет линейный вид и описывается уравнением

$$a = a_{\infty} K p, \quad (4.21)$$

которое вытекает из выражения (4.19) с учетом того, что при малых значениях парциального давления адсорбата ( $p \rightarrow 0$ ) выполняется соотношение  $K p \ll 1$ .

Сравнивая формулы (4.9) и (4.21), можно заключить, что константа Генри ( $K_{\Gamma}$ ), предельная адсорбция ( $a_{\infty}$ ) и константа адсорбционного равновесия в уравнении Лэнгмюра ( $K$ ) связаны простым соотношением

$$K_{\Gamma} = a_{\infty} K. \quad (4.22)$$

В области II (область средних концентраций) произведение  $K p \sim 1$  и зависимость  $a = f(p)$  описывается уравнением (4.19).

В области III концентрация адсорбата достигает значений, при которых поверхность адсорбента полностью заполняется молекулами адсорбата (образуется насыщенный мономолекулярный слой). При этом  $K p \gg 1$  и уравнение (4.19) принимает следующий вид:

$$a = a_{\infty}. \quad (4.23)$$

Величины  $K$  и  $a_{\infty}$  называют константами уравнения Лэнгмюра. Для их определения уравнение Лэнгмюра преобразуют к линейному виду

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{K a_{\infty}} \frac{1}{p}, \quad (4.24)$$

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{K a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}} p. \quad (4.25)$$

Уравнения (4.24), (4.25) называют **линейными уравнениями изотермы адсорбции Лэнгмюра** (или уравнениями изотермы адсорбции по Лэнгмюру в линейном виде). Используя эти уравнения, из зависимостей  $1/a = f(1/p)$  (рис. 4.3) или  $p/a = f(p)$  (рис. 4.4) находят численные значения  $K$  и  $a_{\infty}$ .

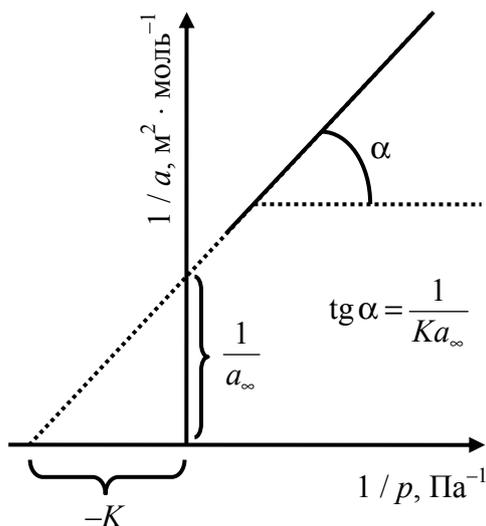


Рис. 4.3. Определение  $K$  и  $a_{\infty}$  из зависимости  $1/a = f(1/p)$

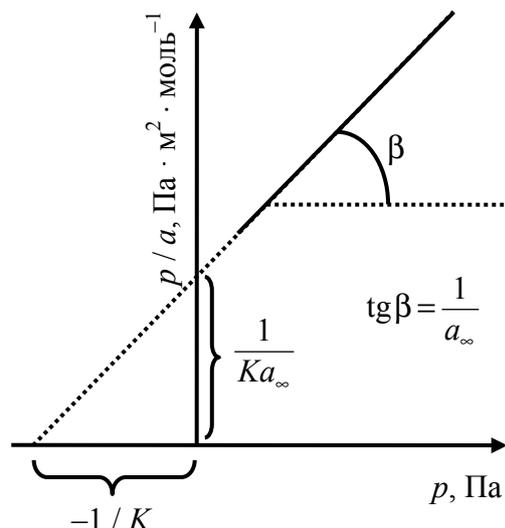


Рис. 4.4. Определение  $K$  и  $a_{\infty}$  из зависимости  $p/a = f(p)$

По значению предельной адсорбции ( $a_{\infty}$ ) можно определить размеры молекул адсорбата: *площадь, занимаемую молекулой адсорбата* на поверхности адсорбента ( $S_0$ ), и *длину молекулы адсорбата*, равную толщине адсорбционного слоя ( $\delta$ ). Метод установления размеров молекул адсорбата основан на том, что в мономолекулярном слое молекулы адсорбата (например, поверхностно-активного вещества (ПАВ)) располагаются на поверхности раздела фаз не хаотично, а ориентированно, образуя так называемый «*часток Лэнгмюра*» (см. подразд. 2.2). При таком ориентированном расположении молекул адсорбата на единице площади поверхности адсорбента (в адсорбционном слое) их разместится  $1/S_0$  молекул или  $1/S_0 N_A$  молей. Поскольку количество молей адсорбата, приходящихся на единицу площади поверхности раздела фаз, – это предельная адсорбция ( $a_{\infty}$ ), то

$$S_0 = \frac{1}{a_{\infty} N_A}. \quad (4.26)$$

Объем адсорбционного слоя, приходящегося на  $1 \text{ м}^2$  поверхности адсорбента, составляет  $V = \delta$ , а его масса  $m = \delta \rho$  ( $\rho$  – плотность жидкого адсорбата). С другой стороны,  $m$  можно выразить как  $m = a_{\infty} M$  ( $M$  – молярная масса адсорбата), откуда

$$\delta = \frac{a_{\infty} M}{\rho}. \quad (4.27)$$

Рассмотрим факторы, влияющие на молекулярную адсорбцию. **Природа адсорбента и адсорбата.** На полярных адсорбентах могут адсорбироваться молекулы полярных веществ, на неполярных – молекулы неполярных веществ. Молекулы адсорбатов, имеющие дифильное строение (ПАВ), могут адсорбироваться как на полярных, так и на неполярных адсорбентах, различным образом ориентируясь в поверхностном слое (рис. 4.5). Зависимость  $a = f(p)$  для ПАВ одного гомологического ряда проходит тем круче, чем больше длина углеводородного радикала ПАВ; иначе говоря, величина предельной адсорбции ( $a_{\infty}$ ) ПАВ одного гомологического ряда достигается тем быстрее, чем больше длина гидрофобной части молекулы ПАВ (рис. 4.6).

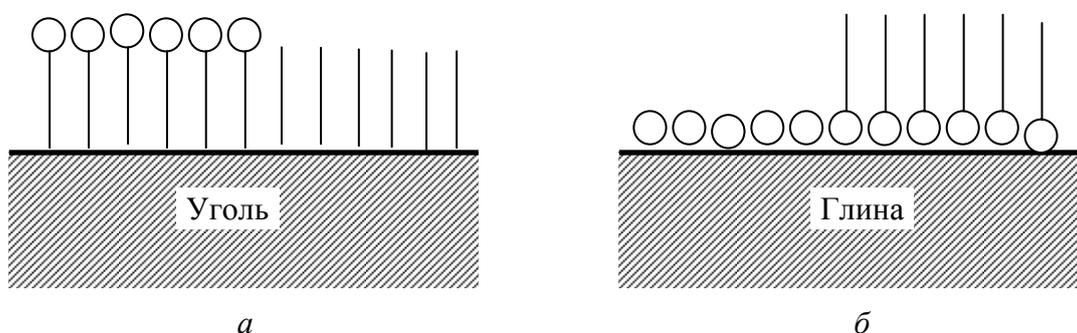


Рис. 4.5. Адсорбция молекул неполярных (—), полярных (o) и дифильных (o—) адсорбатов на поверхности неполярных (а) и полярных (б) адсорбентов

**Температура.** Процесс адсорбции является экзотермическим ( $\Delta H_{\text{адс}} < 0$ ), поэтому при повышении температуры адсорбционное равновесие смещается в сторону обратного процесса – десорбции (согласно принципу Ле Шателье – Брауна). Константа адсорбционного равновесия снижается, что вытекает из уравнения изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (4.28)$$

следовательно, с ростом температуры величина адсорбции ( $a$ ) уменьшается (рис. 4.7).

**Парциальное давление адсорбата.** Величина адсорбции по Лэнгмюру всегда положительна и увеличивается с ростом парциального давления адсорбата до тех пор, пока поверхность раздела фаз не заполняется мономолекулярным слоем адсорбата (см. рис. 4.6, 4.7).

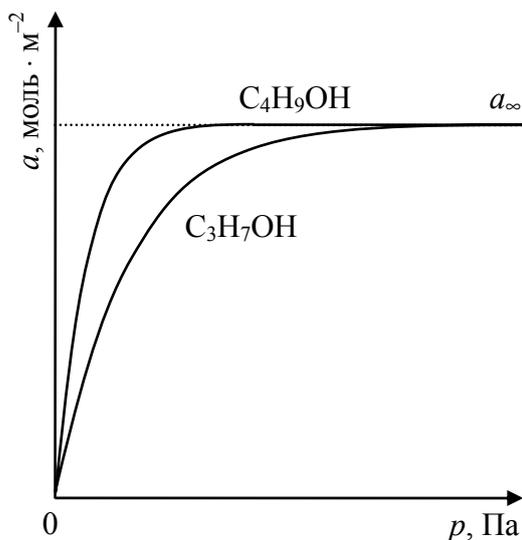


Рис. 4.6. Изотермы адсорбции по Лэнгмюру для различных адсорбатов одного гомологического ряда

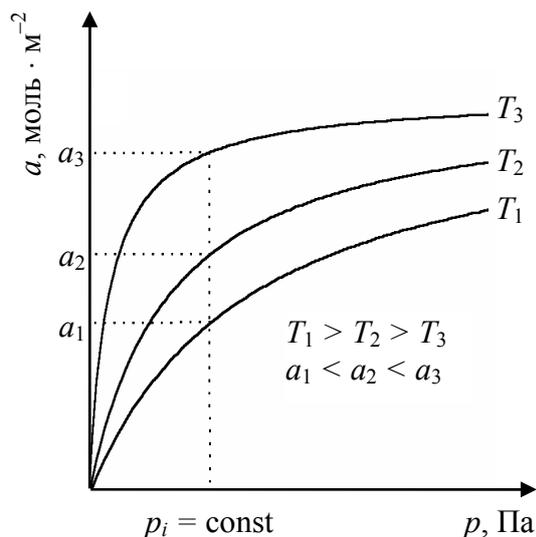


Рис. 4.7. Изотермы адсорбции по Лэнгмюру при различных температурах

Резюмируя изложенное выше, можно заключить следующее: величина адсорбции по Лэнгмюру ( $a$ ) зависит от природы адсорбента, адсорбата, температуры и парциального давления (концентрации) адсорбата; предельная адсорбция по Лэнгмюру ( $a_\infty$ ) зависит только от природы адсорбата (а именно, от площади, занимаемой молекулой адсорбата на поверхности адсорбента ( $S_0$ )); константа адсорбционного равновесия ( $K$ ) зависит от природы адсорбента, адсорбата и температуры.

#### 4.4. Теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра – Эммета – Теллера

Уравнение Лэнгмюра можно использовать только при условии, что адсорбция вещества на поверхности адсорбента сопровождается (и завершается) образованием мономолекулярного слоя (некоторые случаи хемосорбции, физическая адсорбция газов при небольших давлениях и температурах выше критической (не происходит конденсация адсорбата на поверхности адсорбента), адсорбция из растворов). Если адсорбция вещества протекает из газовой фазы при температуре ниже критической, то зачастую образующийся

мономолекулярный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию, и влияние поверхностных сил может распространяться на второй, третий и последующие адсорбционные слои. Изотерма адсорбции при этом имеет вид, отвечающий кривой 2 на рис. 4.8.

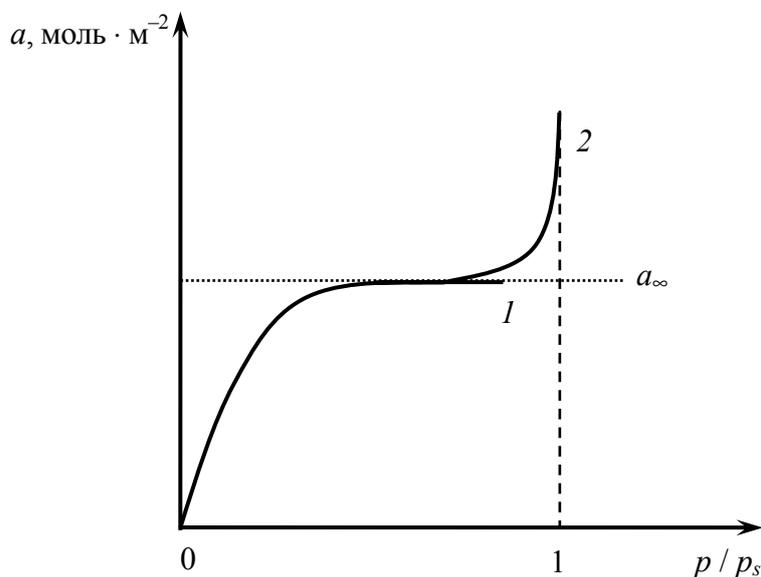


Рис. 4.8. Изотермы моно- (1) и полимолекулярной (2) адсорбции

Полимолекулярную адсорбцию можно представить как результат вынужденной конденсации пара (газа) под действием поверхностных сил. Если в области образования мономолекулярного слоя величина адсорбции существенно замедляет свой рост при увеличении давления пара газа ( $p$ ), то в области давлений, близких к давлению насыщенного пара ( $p_s$ ), она начинает резко возрастать, и при  $p = p_s$  адсорбция заканчивается объемной конденсацией газа.

Одной из первых теорий, описывающих полимолекулярную адсорбцию, явилась теория, разработанная *Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ)* в начале XX в.

Основные положения этой теории такие же, как и у теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, за исключением первого положения, которое в *теории БЭТ* гласит: адсорбция молекул адсорбата происходит только на активных центрах (выступах, местах локализации ненасыщенных связей и т. п.) и не прекращается

после образования мономолекулярного слоя на поверхности адсорбента; каждая адсорбированная молекула может выступать в качестве активного центра для молекул адсорбата второго и последующих адсорбционных слоев. **Уравнение изотермы адсорбции БЭТ** имеет следующий вид:

$$a = a_{\infty} K_{\text{БЭТ}} \frac{p / p_s}{(1 - p / p_s) [1 + (K_{\text{БЭТ}} - 1) p / p_s]}, \quad (4.29)$$

где  $a$  – абсолютная адсорбция;  $a_{\infty}$  – величина, соответствующая предельной адсорбции по Лэнгмюру (количество молей адсорбата в мономолекулярном слое на  $1 \text{ м}^2$  поверхности адсорбента);  $K_{\text{БЭТ}}$  – константа в уравнении БЭТ;  $p$  – давление пара (газа) адсорбата;  $p_s$  – давление насыщенного пара (газа) адсорбата (при данной температуре).

Уравнение БЭТ связано с уравнениями Лэнгмюра и Генри и переходит в них при малых давлениях пара (газа) адсорбата. Так, если  $p / p_s \ll 1$ , то выражение (4.27) переходит в уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{K_{\text{БЭТ}} p / p_s}{1 + K_{\text{БЭТ}} p / p_s} = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp},$$

где

$$K = \frac{K_{\text{БЭТ}}}{p_s}, \quad (4.30)$$

а при  $p \rightarrow 0$  – в уравнение Генри:

$$a = a_{\infty} Kp.$$

Линейное уравнение изотермы адсорбции БЭТ выглядит следующим образом:

$$\frac{p / p_s}{a(1 - p / p_s)} = \frac{1}{a_{\infty} K_{\text{БЭТ}}} + \frac{K_{\text{БЭТ}} - 1}{a_{\infty} K_{\text{БЭТ}}} \frac{p}{p_s}, \quad (4.31)$$

и с его помощью из зависимости  $\frac{p / p_s}{a(1 - p / p_s)} = f(p / p_s)$  на практике находят значения  $a_{\infty}$  и  $K_{\text{БЭТ}}$  (рис. 4.9).

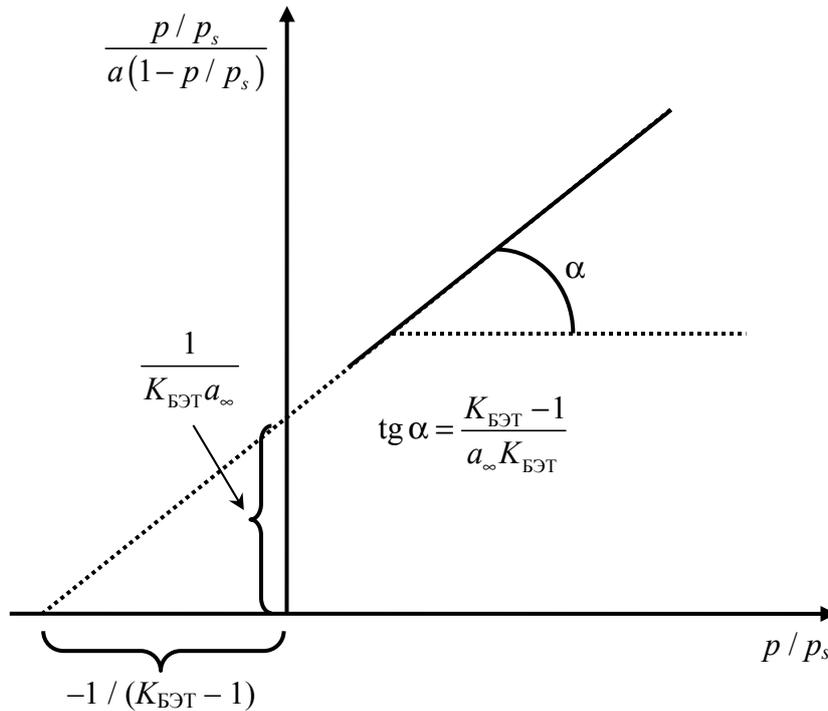


Рис. 4.9. Экспериментальное определение констант  $a_\infty$  и  $K_{\text{БЭТ}}$  в уравнении изотермы адсорбции БЭТ

На теории БЭТ основан стандартный метод определения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов и других дисперсных материалов:

$$S_{\text{уд}} = a_\infty N_A S_0, \quad (4.32)$$

где  $S_0$  – площадь, которую занимает одна молекула адсорбата на поверхности твердого адсорбента,  $\text{м}^2$ .

В качестве адсорбатов используют инертные газы ( $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ), слабо взаимодействующие с поверхностью адсорбента, что соответствует исходным положениям теории и обеспечивает достоверность получаемых результатов. Для увеличения адсорбции этих газов эксперимент проводят при низких температурах (*метод низкомолекулярной адсорбции БЭТ*).

Уравнение БЭТ выполняется с хорошим приближением в области относительных давлений адсорбата  $0,05 < p/p_s < 0,30$ . При  $p/p_s < 0,05$  в получаемые результаты значительную погрешность вносят неоднородности поверхности, а при  $p/p_s > 0,30$  на результатах сказывается взаимодействие между адсорбированными молекулами в адсорбционном слое.

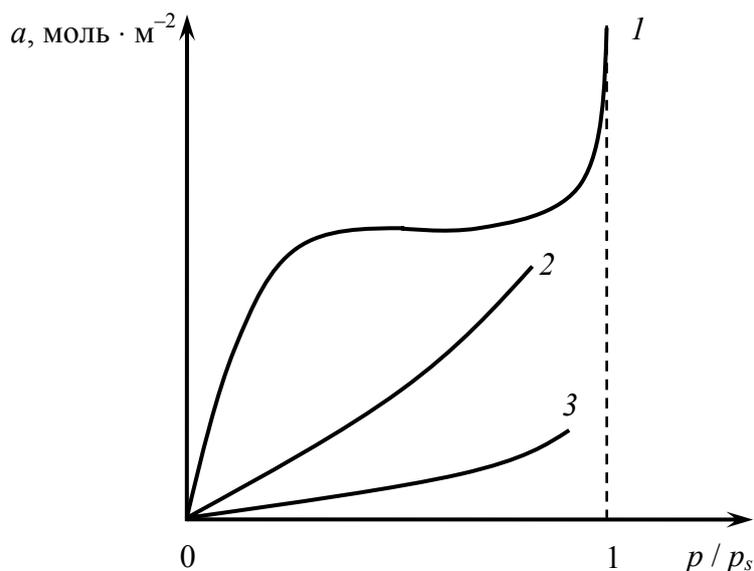


Рис. 4.10. Изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ для адсорбатов, с разной интенсивностью взаимодействующих с поверхностью адсорбента: 1 – слабое; 2 – среднее; 3 – сильное взаимодействие

В заключение отметим, что форма изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ зависит от величины константы  $K_{\text{БЭТ}}$ , которая, в свою очередь, определяется интенсивностью взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента: чем интенсивнее взаимодействие, тем больше  $K_{\text{БЭТ}}$  и тем круче проходит изотерма адсорбции. На рис. 4.10 приведены изотермы адсорбции веществ, константы БЭТ для которых находятся в отношении:  $K_{\text{БЭТ},1} : K_{\text{БЭТ},2} : K_{\text{БЭТ},3} = 100 : 10 : 1$ . Как видно, чем меньше значение константы  $K_{\text{БЭТ}}$  (чем слабее взаимодействие молекул адсорбата с адсорбентом), тем более полого проходит изотерма адсорбции и тем при больших значениях относительного парциального давления адсорбата поверхность адсорбента заполняется мономолекулярным слоем адсорбата.

#### 4.5. Потенциальная теория адсорбции Поляни

Еще одной теорией, описывающей полимолекулярную адсорбцию, является *потенциальная теория Поляни*, также разработанная в начале XX в. В теории Поляни предполагается, что:

– адсорбция происходит за счет слабых физических (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий;

– на поверхности *нет активных центров*; адсорбционные силы действуют вблизи поверхности адсорбента, образуя возле этой поверхности со стороны газовой фазы *непрерывное силовое поле*;

– адсорбционные силы действуют на расстоянии большем, чем размеры молекул; возле поверхности адсорбента образуется *адсорбционный объем*, постепенно заполняющийся при адсорбции молекулами адсорбата;

– по мере удаления от поверхности адсорбента адсорбционные силы ослабевают и на некотором расстоянии от поверхности становятся равными нулю;

– взаимодействие молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул;

– адсорбционные силы не зависят от температуры, поэтому величина адсорбционного объема также не зависит от температуры;

– адсорбат на поверхности адсорбента находится в жидком состоянии.

Последнее допущение соответствует состоянию адсорбата в порах пористых адсорбентов, поэтому наилучшим образом *теория Поляни описывает адсорбцию на макропористых адсорбентах, в порах которых происходит конденсация паров*.

Мерой интенсивности адсорбционного взаимодействия в теории Поляни является **адсорбционный потенциал** ( $\epsilon$ ) – работа переноса 1 моль пара, находящегося в равновесии с жидким адсорбатом в отсутствие адсорбента (при  $p = p_s$ ), в равновесную с адсорбентом газовую фазу ( $p$ ):

$$\epsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}. \quad (4.33)$$

В адсорбционном объеме ( $V$ ) адсорбат находится в жидком состоянии, поэтому в теории Поляни адсорбцию описывают при помощи зависимости  $\epsilon = f(V)$ , которую называют *характеристической кривой, потенциальной кривой*, или *кривой Поляни*. Характеристическая кривая  $\epsilon = f(V)$  при некоторой температуре  $T$  (рис. 4.11) может быть легко получена из зависимости  $a = f(p)$  при помощи формул

$$\varepsilon_i = RT \ln \frac{p_{i,s}}{p_i}, \quad (4.34)$$

$$V_i = a_i V_M, \quad (4.35)$$

где  $p_{i,s}$  – давление насыщенного пара адсорбата при температуре  $T$ ;  $V_i$  – адсорбционный объем, заполняющийся при давлении адсорбата  $p_i$ ;  $a_i$  – величина адсорбции при давлении адсорбата  $p_i$ ;  $V_M$  – молярный объем жидкого адсорбата при температуре  $T$ .

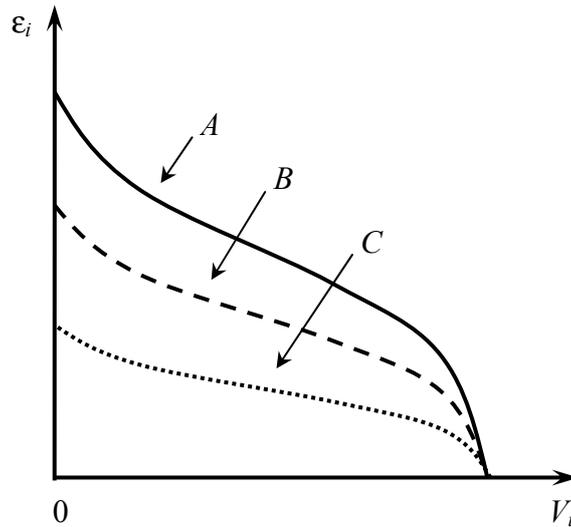


Рис. 4.11. Характеристическая кривая для адсорбатов  $A$ ,  $B$  и  $C$  на одном и том же адсорбенте

Поскольку адсорбционные силы и адсорбционный объем не зависят от температуры, характеристическая кривая для данного адсорбата на данном адсорбенте для любых температур одна и та же (*температурная инвариантность характеристических кривых*):

$$\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (4.36)$$

Таким образом, изучив адсорбцию, например, этанола ( $C_2H_5OH$ ) на пористом активированном угле при какой-то температуре  $T_1$ , по зависимости  $a = f(p)$  (при  $T = T_1$ ) можно получить характеристическую кривую для адсорбции этанола на активированном угле. С помощью полученной кривой Поляни, обладающей

свойством температурной инвариантности, можно найти адсорбционную кривую  $a = f(p)$  для этанола на активированном угле при любой интересующей нас температуре.

Другим интересным и практически важным свойством характеристических кривых является их *аффинность*: характеристические кривые для различных адсорбатов на одном и том же адсорбенте при всех значениях объемов адсорбата находятся в постоянном *аффинном отношении* ( $\beta$ ), иначе называемом *коэффициентом аффинности*:

$$\left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)_V = \beta, \quad (4.37)$$

где  $\varepsilon$  – адсорбционный потенциал некоторого адсорбата;  $\varepsilon_0$  – адсорбционный потенциал адсорбата, выбранного за стандарт.

Таким образом, по имеющейся характеристической кривой, например, для этанола на активированном угле и известному коэффициенту аффинности для другого адсорбата (например, бутанола или уксусной кислоты) по отношению к первому (этанолу) можно найти характеристическую кривую для другого адсорбата на угле (см. рис. 4.10 на с. 71, формула (4.35)). Далее, по рассмотренной выше схеме, можно получить адсорбционную кривую  $a = f(p)$  для этого второго адсорбата на угле при любой интересующей нас температуре.

## 4.6. Капиллярная конденсация

Способность пористых тел адсорбировать вещество из газовой фазы зависит как от природы взаимодействующих веществ, так и от структуры пористого тела. Для макропористых тел структурный фактор имеет малое значение, но уже для переходнопористых адсорбентов его значение сильно возрастает, что обусловлено проявлением капиллярных сил. Проявление этих сил с увеличением дисперсности тела (с уменьшением среднего диаметра пронизывающих его пор) непосредственно связано со сродством адсорбата и адсорбента. Такое сродство должно быть достаточно сильным, чтобы поверхность твердого тела смачивалась жидкостью, появляющейся в результате конденсации пара в по-

рах. Только при условии смачивания капиллярные силы будут вытягивать адсорбат в поры и обеспечивать высокую адсорбционную емкость переходно-пористого тела.

Адсорбция на переходно-пористых телах происходит, в основном, по механизму *капиллярной конденсации*, которая начинает проявляться при определенной степени заполнения поверхности адсорбента ( $\Theta$ ) или при определенном значении парциального давления адсорбата. При этом поверхностная энергия адсорбента почти полностью скомпенсирована в результате полимолекулярной адсорбции, а микропоры (при их наличии) заполнены адсорбатом.

По мере увеличения парциального давления адсорбата капиллярная конденсация протекает во все более и более крупных порах, радиус кривизны поверхности которых  $r$  (при условии полного смачивания ( $\Theta = 0^\circ$ )  $r = R$  (радиус поры), в противном случае  $r = R / \cos\Theta$  (здесь  $\Theta$  – угол смачивания)) определяется уравнением Томсона (Кельвина):

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma V_M}{RT r}.$$

При смачивании (отрицательная кривизна) конденсация в порах наступает при давлении, значительно меньшем давления насыщенного пара адсорбата при этой температуре ( $p < p_s$ ).

Адсорбционный потенциал в этом случае имеет вид

$$\varepsilon = \frac{2\sigma V_M}{r},$$

т. е. в теории капиллярной конденсации он равен капиллярному потенциалу.

Для переходно-пористых адсорбентов характерна изотерма капиллярно-конденсационного гистерезиса, начало появления (и интенсивность) которого зависит от природы адсорбата и адсорбента (в том числе от формы пронизывающих адсорбент пор).

Адсорбция в *конусообразных порах* начинается со дна поры, в месте наибольшей кривизны поверхности; капиллярно-конденсационный гистерезис отсутствует (рис. 4.12, *а*). В *цилиндрических порах* с одним открытым концом конденсация также начинается со дна пор, где кривизна сферическая, а значит, наибольшая; кривые адсорбции и десорбции также совпадают (рис. 4.12, *б*). Если у цилиндрической поры того же диаметра открыты оба конца, то

конденсация начинается на стенках цилиндра; кривизна поверхности в этом случае в 2 раза меньше, чем у сферы того же радиуса. Заполнение поры происходит при большем давлении, чем в случае полуоткрытой поры:

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{\sigma V_M}{RT r}, \quad \varepsilon = \frac{\sigma V_M}{r}.$$

Конденсация на стенках цилиндрической поры приводит к уменьшению ее диаметра, что вызывает мгновенное заполнение поры при парциальном давлении адсорбата, соответствующем началу конденсации. Десорбция же может начаться только при давлении, соответствующем радиусам кривизны сферических менисков, которые образуются на концах поры. Таким образом, опорожнение цилиндрической открытой поры происходит при меньшем давлении, чем ее заполнение, что и обуславливает появление петли капиллярно-конденсационного гистерезиса (рис. 4.12, в). Гистерезис адсорбции-десорбции может быть вызван и иными причинами, в частности гистерезисом смачивания.

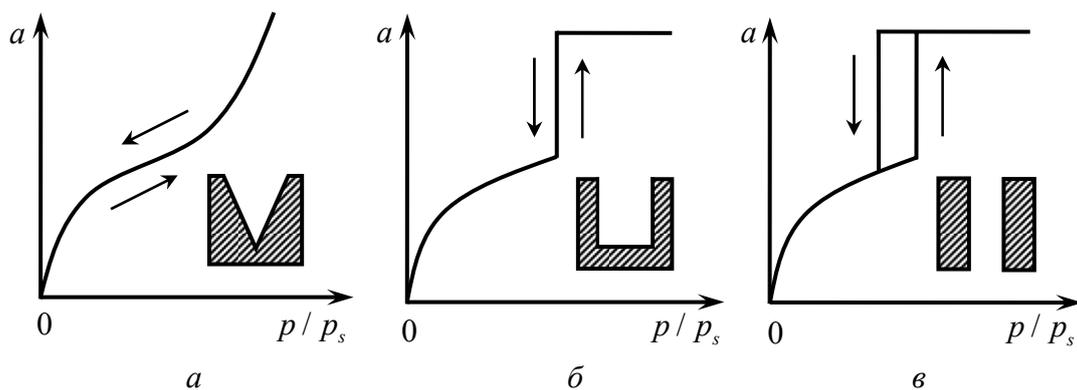


Рис. 4.12. Изотермы капиллярной конденсации в переходно-пористых адсорбентах с порами различной формы: *а* – конусообразные поры; *б* – цилиндрические полуоткрытые поры; *в* – цилиндрические открытые поры. Капиллярно-конденсационный гистерезис наблюдается только в последнем случае

Капиллярная конденсация описывается уравнением Томсона (Кельвина), что позволяет использовать это уравнение для определения функции распределения пор по размерам (радиусам). На практике используют интегральную ( $V_{\text{пор}} = f(r_{\text{пор}})$ ) и дифференциальную кривые распределения пор по размерам ( $dV_{\text{пор}} / dr_{\text{пор}} = f(r_{\text{пор}})$ ).

Для получения кривых распределения по методу капиллярной конденсации используют десорбционную ветвь изотермы адсорбции, так как для всех без исключения пор она соответствует сферическим менискам, радиусы которых принимают за радиусы пор (полагая  $\Theta \approx 0$ ) (рис. 4.13).

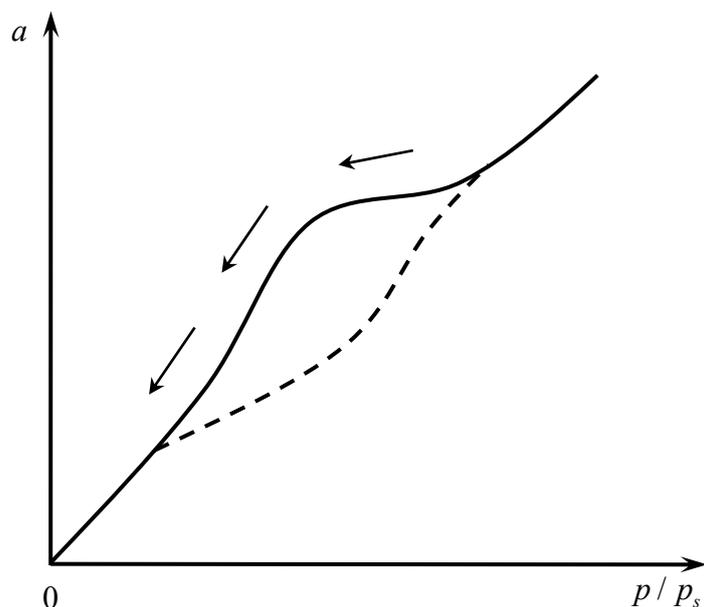


Рис. 4.13. Изотерма капиллярной конденсации с капиллярно-конденсационным гистерезисом

Используя координаты каждой точки кривой десорбции ( $a_i, p_i / p_s$ ), рассчитывают объем пор ( $V_i$ ), который будет заполнен при данном значении парциального давления адсорбата ( $p_i$ ), отвечающем определенному эффективному радиусу мениска ( $r_i$ ):

$$V_i = a_i V_M, r_i = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln(p_s / p_i)}$$

Поскольку поры заполняются в результате капиллярной конденсации после полимолекулярной адсорбции на стенках пор, то истинное значение радиуса пор  $r_{\text{пор},i}$  равно сумме  $r_i$  при полном смачивании и толщины адсорбционного слоя  $\delta$  ( $r_{\text{пор},i} = r_i + \delta$ ).

Величину  $\delta$  определяют при том же парциальном давлении адсорбата ( $p_i$ ) в отдельном эксперименте по адсорбции на непористых или макропористых адсорбентах той же природы (при отсутствии капиллярной конденсации) и находят по формуле

$$\delta = \frac{a_{\text{нп}} V_M}{S_{\text{уд}}},$$

где  $a_{\text{нп}}$  – величина адсорбции на непористом адсорбенте.

Далее, используя полученный массив данных  $\{V_i, r_i\}$ , строят интегральную кривую распределения пор по размерам ( $V_{\text{пор}} = f(r_{\text{пор}})$ ), каждая точка которой отвечает объему пор ( $V_i$ ) с радиусом  $r < r_i$  (рис. 4.14, а).

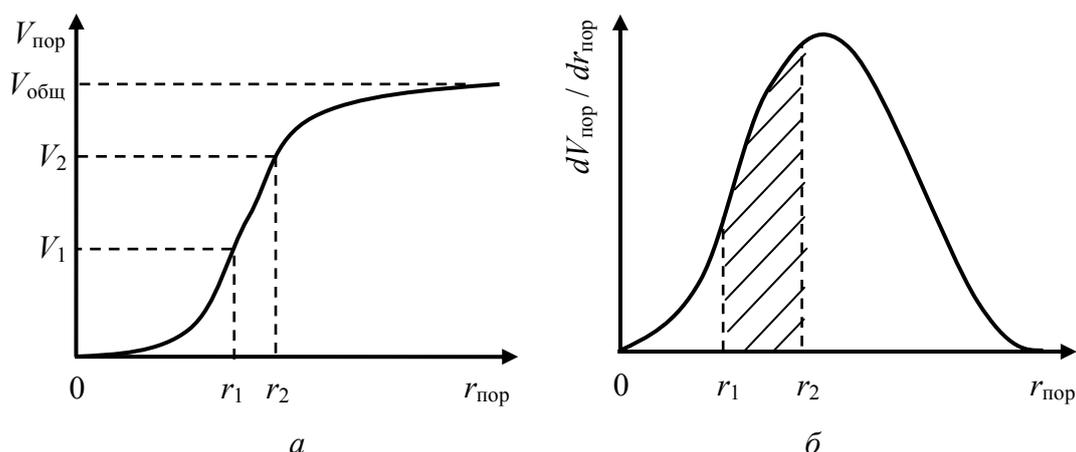


Рис. 4.14. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения пор по размерам. Объему пор с радиусом  $r_1 < r < r_2$  отвечает разность  $\Delta V = V_2 - V_1$  на кривой  $V_{\text{пор}} = f(r_{\text{пор}})$  и заштрихованный участок под кривой  $dV_{\text{пор}} / dr_{\text{пор}} = f(r_{\text{пор}})$

Графически дифференцируя кривую  $V_{\text{пор}} = f(r_{\text{пор}})$ , получают дифференциальную кривую распределения пор по размерам ( $dV_{\text{пор}} / dr_{\text{пор}} = f(r_{\text{пор}})$ ) (рис. 4.14, б).

## 4.7. Теория объемного заполнения микропор

Размеры микропор сравнимы с размерами молекул адсорбата, которые, попадая в микропоры, интенсивно взаимодействуют как друг с другом, так и со стенками микропоры. В микропорах происходит объемное заполнение адсорбционного пространства, поэтому за основной геометрический параметр микропористого адсорбента целесообразнее принимать не поверхность, а объем микропор.

Закономерности заполнения микропор не следуют теории капиллярной конденсации, поскольку в микропорах происходит перекрытие полей поверхностных сил противоположных стенок поры, что значительно повышает энергию адсорбции и искажает профиль мениска конденсата в порах (результатом этого является дополнительное всасывание адсорбата вследствие резкого роста адсорбционного потенциала). Поскольку размеры пор и молекул адсорбата сопоставимы, отмечается резкое увеличение адсорбции в области малых равновесных давлений адсорбата; гистерезис при адсорбции в микропорах не наблюдается.

В основе *теории объемного заполнения микропор* (ТОЗМ) лежат представления потенциальной теории адсорбции Поляни с основными двумя параметрами – адсорбционным потенциалом ( $\varepsilon$ ) и адсорбционным объемом ( $V$ ):

$$\begin{aligned}\varepsilon &= RT \ln \frac{p_s}{p}, \\ V &= aV_M\end{aligned}\tag{4.38}$$

и двумя основными положениями – о температурной инвариантности и аффинности характеристических кривых:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V &= 0, \\ \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)_V &= \beta.\end{aligned}$$

Используя представления теории Поляни и обширный экспериментальный материал, М. М. Дубинин с сотрудниками пришли к выводу о возможности применения функции распределения Вейбулла в качестве функции распределения адсорбционного объема по значению адсорбционного потенциала при описании адсорбции на микропористых адсорбентах:

$$\Theta = \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^n\right],\tag{4.39}$$

где  $\Theta$  – степень заполнения микропор;  $\varepsilon$  – адсорбционный потенциал;  $E$  – характеристическая энергия адсорбции,  $E = E_0\beta$  ( $E_0$  – характеристическая энергия адсорбции для стандартного адсорбата;

$\beta$  – коэффициент аффинности для данного адсорбата);  $n = 1, \dots, 6$  – коэффициент, численное значение которого зависит от структуры адсорбента.

Выразив  $\Theta$  через приведенные к нормальным условиям значения адсорбции и предельной адсорбции ( $\Theta = a/a_\infty$ ), получим основное уравнение ТОЗМ:

$$a = a_\infty \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon}{\beta E_0} \right)^n \right]. \quad (4.40)$$

Подставив в это уравнение соотношение (4.38) и прологарифмировав его, получим линейную форму основного уравнения ТОЗМ:

$$\ln a = \ln a_\infty - \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^n \left[ \ln \frac{p_s}{p} \right]^n, \quad (4.41)$$

которую удобно использовать для экспериментального определения констант в этом уравнении ( $a_\infty$  и  $\beta$ ) (рис. 4.15).

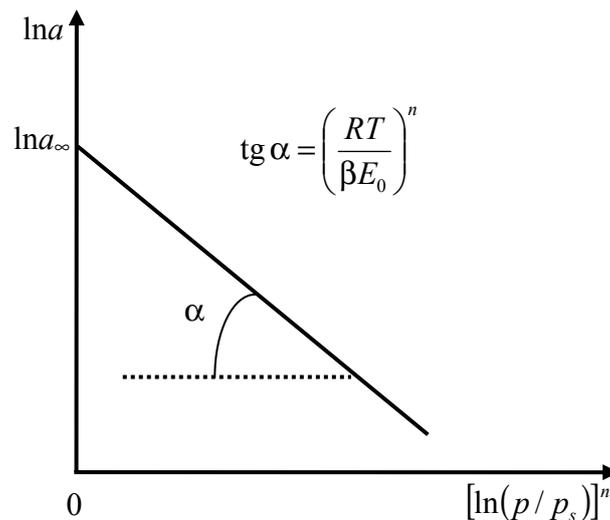


Рис. 4.15. Экспериментальное определение констант  $a_\infty$  и  $\beta$  в уравнении ТОЗМ

Для большинства активированных углей  $n = 2$  и основное уравнение ТОЗМ принимает вид **уравнения Дубинина – Радускевича**:

$$\ln a = \ln a_\infty - \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \left[ \ln \frac{p_{\text{нас}}}{p} \right]^2. \quad (4.42)$$

Для многих крупнопористых активированных углей  $n = 1$  и уравнение ТОЗМ выглядит следующим образом:

$$\ln a = \ln a_{\infty} - \frac{RT}{\beta E_0} \ln \frac{p_{\text{нас}}}{p}. \quad (4.43)$$

Приведя основное адсорбционное уравнение ТОЗМ к виду  $a = Kp^n$ , легко заметить, что оно подобно адсорбционному уравнению Фрейндлиха  $a = Kp^{1/n}$ . Таким образом, уравнение Фрейндлиха является частным случаем общего уравнения изотермы адсорбции в теории объемного заполнения микропор.

Активированные угли применяют для рекуперации (возвращения в технологический процесс) различных растворителей (ацетон, бензол, ксилол, хлороформ, сероуглерод), выбросы которых промышленными предприятиями составляют сотни тысяч тонн (степень извлечения – 90–95%).

Адсорбционный метод используют также для очистки воздуха от диоксида серы, сероводорода и других агрессивных вредных газов. Адсорбция газов и паров широко применяется для извлечения отдельных компонентов газовых смесей и полного разделения этих смесей. С начала XX в. активированные угли используются для очистки воздуха от различного рода отравляющих веществ (противогазы и др.).

Адсорбция применяется для повышения теплотворной способности природного газа, предотвращения образования ледяных «пробок» в трубопроводах, обеспечения сухой атмосферы на производстве и т. д. Благодаря высокой селективности цеолитов, обусловленной молекулярно-ситовым эффектом, а также их специфическим сродством к полярным, ароматическим и непредельным органическим соединениям, они используются в промышленности для разделения различных газовых смесей: этан – этилен, пропан – пропилен, этилен – диоксид углерода, ароматические углеводороды – нормальные парафины и др. Огромную роль адсорбция играет в гетерогенном катализе, когда на поверхности катализатора происходит концентрирование компонентов, ориентирование их молекул и их переход в активированное состояние, что ускоряет превращения веществ. Питание растений диоксидом углерода из воздуха связано с предварительной обязательной адсорбцией газа на листьях. Дыхание животных и человека протекает в результате предварительной адсорбции кислорода на поверхности легких.

## Раздел 5

# АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ «ЖИДКОСТЬ – ГАЗ»

### 5.1. Адсорбция по Гиббсу. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса

В результате адсорбции происходит перераспределение компонентов между поверхностным слоем и объемными фазами, что влечет за собой изменение их химических потенциалов, поэтому данный процесс можно рассматривать как превращение поверхностной энергии в химическую. Запишем объединенное выражение I и II законов термодинамики для процесса адсорбции, принимая, что толщина поверхностного слоя бесконечно мала, т. е. его объем равен нулю:

$$dU = Tds + \sigma dS + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i. \quad (5.1)$$

Полный дифференциал внутренней энергии системы при этих условиях равен

$$dU = Tds + sdT + \sigma dS + Sd\sigma + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i. \quad (5.2)$$

Комбинируя уравнения (5.1), (5.2), получим **уравнение Гиббса для межфазной поверхности**:

$$sdT + Sd\sigma + \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = 0, \quad (5.3)$$

которое при  $T = \text{const}$  принимает вид

$$Sd\sigma + \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = 0. \quad (5.4)$$

Введя обозначение

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{S}, \quad (5.5)$$

где  $\Gamma_i$  – поверхностный избыток  $i$ -го компонента в поверхностном слое по сравнению с его равновесной концентрацией в объемной

фазе, т. е. адсорбция по Гиббсу, из формулы (5.4) получим **фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса**:

$$-d\sigma = \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i. \quad (5.6)$$

Огромное значение этого уравнения заключается в том, что оно выведено термодинамически, без каких-либо допущений и ограничений, вследствие чего может быть применено при описании адсорбции *любого адсорбата на любой поверхности* раздела фаз.

При постоянстве химических потенциалов всех компонентов системы, кроме  $i$ -го, соотношение (5.6) преобразуется к виду

$$\Gamma_i = -\frac{d\sigma}{d\mu_i}. \quad (5.7)$$

Химический потенциал компонента связан с его активностью выражением

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (5.8)$$

где  $a_i$  – активность  $i$ -го компонента системы.

Продифференцировав выражение (5.8) и подставив полученный результат в (5.7), получим уравнение изотермы адсорбции Гиббса:

$$\Gamma_i = -\frac{a_i}{RT} \frac{d\sigma}{da_i}. \quad (5.9)$$

Активность вещества, зная его концентрацию, можно найти по формуле

$$a_i = \gamma_i c_i, \quad (5.10)$$

где  $\gamma_i$ ,  $c_i$  – соответственно молярный коэффициент активности и молярная концентрация  $i$ -го компонента в растворе.

Зачастую значения  $\gamma_i$  неизвестны, поэтому уравнение (5.9) применяют только тогда, когда можно использовать вместо активности концентрацию и пренебречь изменением концентрации других компонентов при уменьшении концентрации  $i$ -го. Указанные условия отвечают сильно разбавленным растворам ( $c_i \rightarrow 0$ ,  $\gamma_i \rightarrow 1$ ), для которых уравнение изотермы адсорбции Гиббса записывают в виде

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \frac{d\sigma}{dc_i}. \quad (5.11)$$

Если адсорбция протекает из газовой фазы, то вместо концентрации используют парциальное давление адсорбата и уравнение приобретает следующий вид:

$$\Gamma_i = -\frac{p_i}{RT} \frac{d\sigma}{dp_i}. \quad (5.12)$$

## **5.2. Экспериментальное определение адсорбции по Гиббсу. Анализ адсорбционного уравнения Гиббса**

Напомним, что физический смысл адсорбции по Гиббсу выражает формула

$$\Gamma = \frac{n_{\text{пов}} - n_{\text{об}}}{S} = \frac{(c_{\text{пов}} - c_{\text{об}})V}{S}, \quad (5.13)$$

где  $\Gamma$  – избыточная адсорбция, или адсорбция по Гиббсу, моль · м<sup>-2</sup>;  $n_{\text{пов}}$  – количество (моль) растворенного вещества в поверхностном слое толщиной  $h$  и объемом  $V$ ;  $n_{\text{об}}$  – количество (моль) растворенного вещества в фазе раствора с таким же объемом  $V$ ;  $S$  – площадь поверхностного слоя, м<sup>2</sup>;  $c_{\text{пов}}$ ,  $c_{\text{об}}$  – равновесные концентрации адсорбата в поверхностном слое и в объеме фазы соответственно, моль · л<sup>-1</sup>.

Как было показано выше (см. подразд. 5.1), адсорбция ( $\Gamma$ ) при  $T = \text{const}$  определяется по *уравнению изотермы адсорбции Гиббса*:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T, \quad (5.14)$$

где  $\Gamma$  – адсорбция по Гиббсу, моль · м<sup>-2</sup>;  $c$  – концентрация адсорбата в растворе, моль · л<sup>-1</sup>;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>;  $T$  – абсолютная температура, К;  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Дж · м<sup>-2</sup>.

Из приведенного уравнения следует, что адсорбцию по Гиббсу можно рассчитать, если известна величина производной  $d\sigma/dc$ , которую находят графическим методом по изотерме поверхностного натяжения.

Рассмотрим изотерму поверхностного натяжения для водного раствора ПАВ (нонановая кислота) (рис. 5.1). Для определения величины  $d\sigma/dc$  проводят касательную к кривой в точке  $E$ , соответствующей заданной концентрации  $c_1 = 0,01$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ . Производную  $d\sigma/dc$  рассчитывают как:  $(d\sigma/dc)_{c_1} = \text{tg } \alpha = -\text{tg } \beta$ , где  $\text{tg } \beta = AB/BD$ . Величину адсорбции по Гиббсу при концентрации адсорбата  $c_1$  вычисляют так:

$$\Gamma_{c_1} = \frac{c_1}{RT} \text{tg } \beta = \frac{0,01}{8,314 \cdot 293} \cdot \left( \frac{(72,00 - 69,25) \cdot 10^{-3}}{0,019 - 0,000} \right) = 5,94 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Зная величины адсорбции ( $\Gamma_{c_i}$ ) при различных концентрациях раствора ( $c_i$ ), можно построить зависимость  $\Gamma = f(c)$  при  $T = \text{const}$ , которая называется *изотермой адсорбции по Гиббсу*.

Аналогичным образом из соответствующих изотерм поверхностного натяжения рассчитывают адсорбцию по Гиббсу для ПНВ и ПИВ. Знак  $\Gamma_{c_i}$  определяется знаком производной  $(d\sigma/dc)_{c_i}$ , поэтому адсорбция по Гиббсу может быть отрицательной (ПИВ) и положительной (ПАВ). Для ПНВ  $\sigma \neq f(c)$ , поэтому  $\Gamma \approx 0$ .

На рис. 5.2, *а* представлены типичные изотермы адсорбции по Гиббсу для различных классов веществ (ПАВ, ПИВ, ПНВ).

Адсорбция является экзотермическим процессом ( $\Delta H_{\text{адс}} < 0$ ), поэтому повышение температуры приводит к увеличению интенсивности обратного адсорбции процесса – десорбции, величина адсорбции с ростом температуры уменьшается и в предельном случае – при какой-то достаточно высокой температуре – стремится к нулю. На рис. 5.2, *б* показаны типичные изопикны ( $c = \text{const}$ ) адсорбции по Гиббсу для ПАВ, ПИВ и ПНВ. Как видно из рисунка, для ПАВ величина  $\Gamma$  с ростом температуры уменьшается ( $(\partial \Gamma / \partial T)_c < 0$ ), для ПИВ – увеличивается ( $(\partial \Gamma / \partial T)_c > 0$ ), а для ПНВ – не изменяется ( $(\partial \Gamma / \partial T)_c = 0$ ).

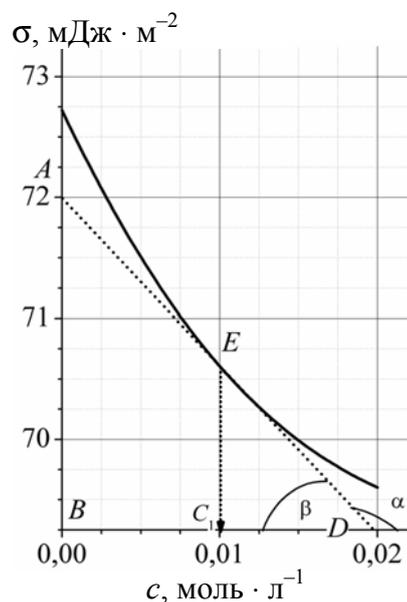


Рис. 5.1. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора нанановой кислоты при  $T = 293$  К

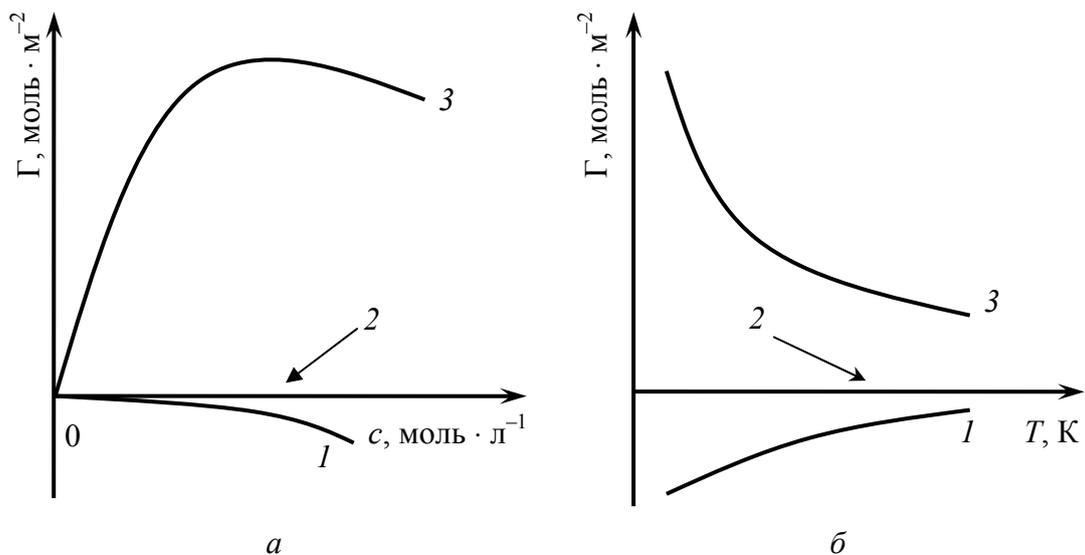


Рис. 5.2. Изотермы (а) и изопикны (б) адсорбции по Гиббсу для водных растворов различных веществ:  
 1 – ПИВ; 2 – ПНВ; 3 – ПАВ

Проанализируем изотерму адсорбции по Гиббсу для ПАВ. Как видно из рис. 5.3, зависимость  $\Gamma = f(c)$  для ПАВ можно разбить на три области. В области I эта зависимость близка к линейной:

$$\Gamma = \text{const} \cdot c. \quad (5.15)$$

Причина этого заключается в том, что в области малых концентраций ( $c \rightarrow 0$ ) практически все молекулы ПАВ располагаются в поверхностном слое (см. рис. 2.6, а на с. 30), объемная концентрация ПАВ близка к нулю ( $c_{об} \rightarrow 0$ ), в связи с чем соотношение (5.13) преобразуется к следующему виду:

$$\Gamma = \frac{n_{пов}}{S} = \frac{c_{пов}V}{S}. \quad (5.16)$$

Сопоставляя выражения (4.5) и (5.16), можно сделать вывод о том, что в области I (области малых концентраций) выполняется соотношение

$$\Gamma = a, \quad (5.17)$$

т. е. при  $c \rightarrow 0$  (в области очень малых концентраций адсорбата) избыточная (по Гиббсу) и абсолютная (по Лэнгмюру) адсорбции ПАВ одинаковы.

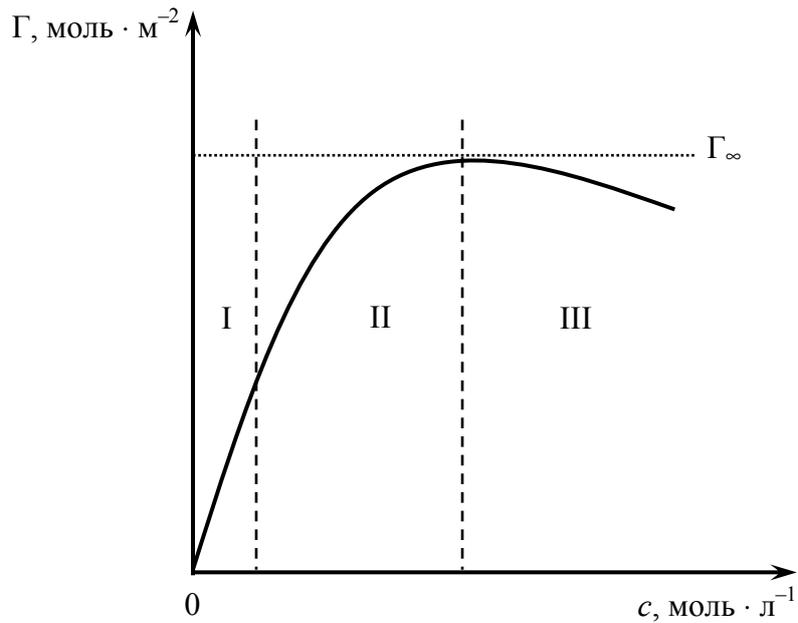


Рис. 5.3. Изотерма адсорбции по Гиббсу для водных растворов ПАВ

Выражение (5.17) представляет собой **уравнение изотермы адсорбции Генри**, которое часто записывают в виде

$$\Gamma = a = K_{\Gamma}c, \quad (5.18)$$

где  $K_{\Gamma}$  – константа Генри, л · м<sup>-2</sup>.

Поскольку при малых концентрациях адсорбата  $\Gamma \approx a$ , то из (4.20) и (5.14) следует, что

$$a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T.$$

Разделив переменные

$$d\sigma = -a_{\infty}RT \frac{Kdc}{1 + Kc} \quad (5.19)$$

и проинтегрировав выражение (5.19) по частям

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -a_{\infty}RT \int_0^c \frac{Kdc}{1 + Kc},$$

получим формулу

$$\sigma = \sigma_0 - a_{\infty}RT \ln(1 + Kc),$$

которая представляет собой не что иное, как уравнение Шишковского, описывающее зависимость поверхностного натяжения раствора ПАВ от его концентрации

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac).$$

Сравнивая две последние формулы, легко заметить взаимосвязь между константами уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра ( $a_\infty$  и  $K$ ) и уравнения Шишковского ( $B$  и  $A$ ):

$$B = a_\infty RT, \quad A = K. \quad (5.20)$$

Поскольку поверхностная активность ПАВ связана с константами  $B$  и  $A$  простым соотношением  $g = AB$ , то из (5.20) следует, что ее (поверхностную активность ПАВ) можно рассчитать по формуле

$$g = Ka_\infty RT. \quad (5.22)$$

В области II бóльшая часть молекул ПАВ по-прежнему располагается в поверхностном слое, однако концентрация ПАВ в объеме раствора уже заметно отличается от нуля (см. рис. 2.6, б на с. 30). В этой области скорость роста  $\Gamma$  с увеличением концентрации ПАВ по сравнению с областью I замедляется, и зависимость  $\Gamma = f(c)$  описывается уравнением изотермы адсорбции Гиббса (5.14).

На границе областей II и III величина адсорбции по Гиббсу достигает предельного значения ( $\Gamma_\infty$ ), после чего (в области III) начинает постепенно уменьшаться ( $d\Gamma/dc < 0$ ). Причина такой аномальной зависимости  $\Gamma = f(c)$  заключается в том, что при определенной концентрации ПАВ в растворе поверхность раздела фаз «жидкость – газ» полностью заполняется молекулами ПАВ (образуется так называемый «частокол Лэнгмюра») (см. рис. 2.6, в). Вследствие этого при дальнейшем росте концентрации ПАВ в растворе поверхностная концентрация ПАВ уже не изменяется ( $c_{\text{пов}} = c_\infty = \text{const}$ ), а объемная ( $c_{\text{об}}$ ) продолжает увеличиваться, что в соответствии с (5.13) и приводит к уменьшению  $\Gamma$  с ростом  $c$ .\*

---

\* Следует отметить, что на практике предельная адсорбция по Гиббсу достигается при довольно больших концентрациях ПАВ в растворе, при этом поверхностная концентрация ПАВ во много раз больше объемной ( $c_{\text{пов}} \gg c_{\text{об}}$ ), в связи с чем на графике, построенном в реальном масштабе, уменьшение  $\Gamma$  с ростом концентрации ПАВ в области III выражено очень слабо или практически незаметно.

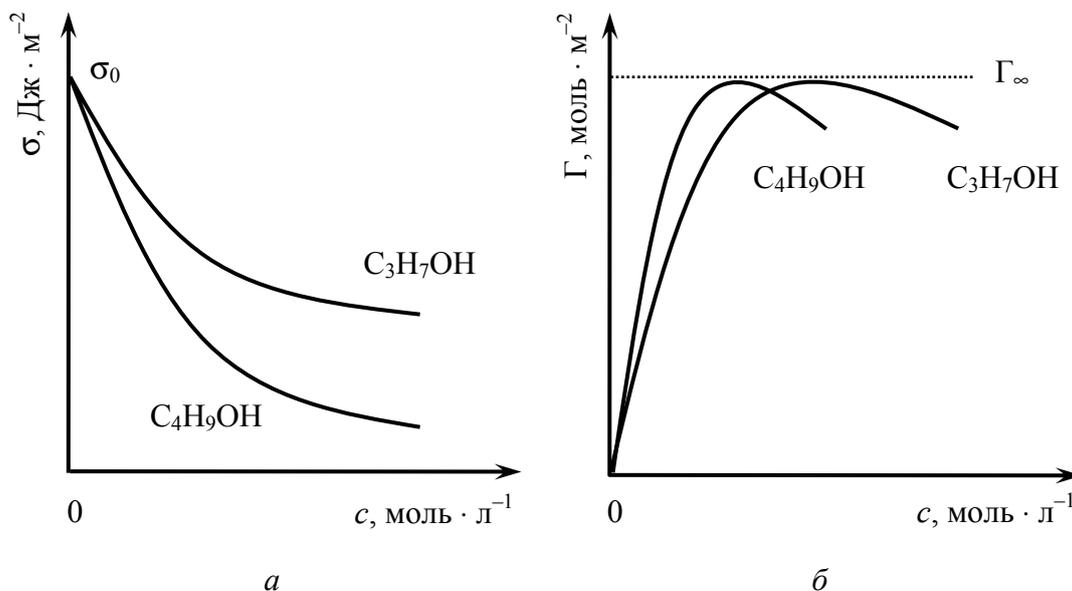


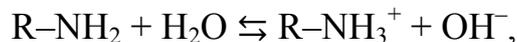
Рис. 5.4. Изотермы поверхностного натяжения (а) и адсорбции по Гиббсу (б) для водных растворов ПАВ одного гомологического ряда

В заключение обсудим влияние на величину адсорбции по Гиббсу природы ПАВ. Согласно правилу Дюкло – Траубе (уравнения (2.14), (2.15)), увеличение длины углеводородного радикала, характеризующего гидрофобную часть молекулы ПАВ, приводит к повышению поверхностной активности ПАВ. Чем больше величина поверхностной активности, тем круче проходят изотермы поверхностного натяжения и адсорбции по Гиббсу ПАВ и тем быстрее достигается предельная адсорбция ( $\Gamma_{\infty}$ ) (рис. 5.4).

### 5.3. Классификация поверхностно-активных веществ по их строению

Напомним, что *поверхностно-активными веществами* (ПАВ) называют вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя (и в результате концентрирующиеся на поверхности раздела фаз «раствор – газ»). Для водных растворов в роли ПАВ выступают дифильные органические соединения, молекулы которых состоят из полярной и неполярной частей и могут быть условно обозначены как о—, где о – полярная часть, а — – неполярная часть молекулы. По способности к диссоциации ПАВ делят на

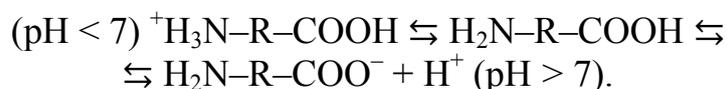
**неионогенные** (не способные к диссоциации) и **ионогенные**. Примерами первых являются спирты (R–OH) и альдегиды (R–CHO). Ионогенные ПАВ подразделяют на три группы: *катионогенные* (катионные) ПАВ, которые диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона:



*анионогенные* (анионные) ПАВ, которые диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона:



и *амфолитные* ПАВ, заряд поверхностно-активного иона которых определяется рН раствора:



По растворимости в воде все ПАВ классифицируют на **истинно-растворимые** (и-ПАВ) и **коллоидно-растворимые** (коллоидные) ПАВ (к-ПАВ). И-ПАВ растворяются в воде в виде молекул (или ионов), а при концентрациях, превышающих концентрацию их насыщенного раствора, выделяются в отдельную фазу. Коллоидные ПАВ при очень малых концентрациях образуют в воде истинные (или молекулярные) растворы, а при концентрациях, превышающих так называемую *критическую концентрацию мицеллообразования* (ККМ), способны формировать коллоидные (или *мицеллярные*) растворы, образуя в воде *мицеллы* – агрегаты, которые могут иметь различное строение.

Коллоидными являются ПАВ, длина углеводородного радикала которых превышает 8–10 атомов углерода; эти вещества характеризуются очень большой поверхностной активностью, могут образовывать мицеллы, которые, в свою очередь, способны к *солюбилизации*\* из растворителя нерастворимых в нем веществ.

---

\* Под *солюбилизацией* понимают растворение в мицеллах коллоидных (мицеллярных) растворов ПАВ веществ, которые нерастворимы в жидкости, представляющей собой дисперсионную среду коллоидного раствора.

## Раздел 6 АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ»

### 6.1. Молекулярная адсорбция из растворов. Правило уравнивания полярностей Ребиндера

Молекулярная адсорбция на границе раздела фаз «твердое тело – жидкость» подчиняется тем же закономерностям, что и адсорбция на границе раздела фаз «твердое тело – газ», хотя, как правило, завершается после заполнения поверхности твердого тела мономолекулярным слоем адсорбата. Количественное описание адсорбции проводят обычно при помощи изотермы адсорбции Лэнгмюра в виде

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}. \quad (6.1)$$

Численные значения адсорбции ( $a$ ), а также констант в уравнении Лэнгмюра ( $a_{\infty}$  и  $K$ ) определяют различными способами, например следующим образом. Приготовив серию растворов красителя различной концентрации ( $c_i$ ), в одинаковые объемы этих растворов ( $V$ ) помещают одинаковые навески изучаемого адсорбента ( $m$ ), после чего растворы красителя с адсорбентом некоторое время интенсивно встряхивают или перемешивают (для ускорения установления адсорбционного равновесия). После встряхивания или перемешивания адсорбент отделяют от раствора и колориметрически определяют значения равновесных концентраций красителя ( $c_{i,\text{равн}}$ ) в каждом из растворов (как правило, с использованием предварительно построенного градуировочного графика). По полученным экспериментальным данным рассчитывают значения адсорбции по Лэнгмюру:

$$a_i = \frac{c_i - c_{i,\text{равн}}}{m} V, \quad [a_i] = \text{моль} \cdot \Gamma^{-1}, \quad (6.2)$$

после чего, используя зависимости  $1/a = f(1/c_{\text{равн}})$  (рис. 6.1) или  $c_{\text{равн}}/a = f(c_{\text{равн}})$  (рис. 6.2), находят значение предельной адсорбции  $a_{\infty}$  ( $[a_{\infty}] = \text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$ ), а также параметра  $K$  ( $[K] = \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) в уравнении изотермы адсорбции Лэнгмюра.

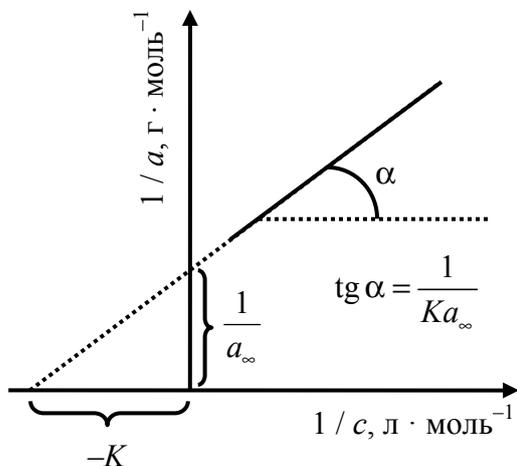


Рис. 6.1. Определение  $K$  и  $a_{\infty}$  из зависимости  $1/a = f(1/c)$

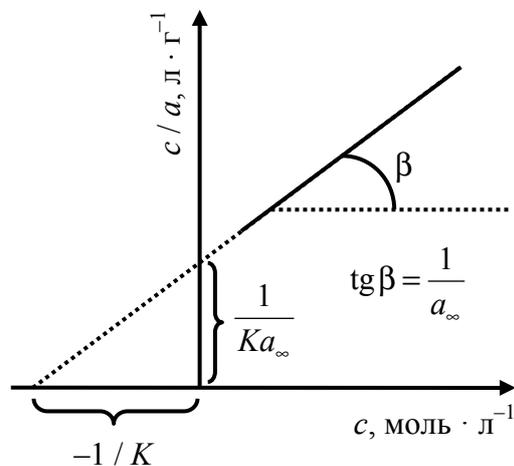


Рис. 6.2. Определение  $K$  и  $a_{\infty}$  из зависимости  $c/a = f(c)$

При протекании адсорбции из жидкого раствора необходимо учитывать явление *конкурентной адсорбции* (на поверхности адсорбента, в общем случае, могут адсорбироваться молекулы как адсорбата, так и растворителя). Совместное влияние природы адсорбента, адсорбата и среды на молекулярную адсорбцию учитывается **правилом Ребиндера** (*правилом уравнивания полярностей*): адсорбция растворенного вещества В на твердом адсорбенте А из среды С (растворителя) будет идти в том случае, если адсорбция вещества В приводит к уравниванию полярностей фаз А и С:

$$\epsilon_A < \epsilon_B < \epsilon_C, \quad (6.3)$$

$$\epsilon_A > \epsilon_B > \epsilon_C, \quad (6.4)$$

где  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$ ,  $\epsilon_C$  – величины диэлектрической проницаемости соответственно адсорбента А, адсорбата В и среды С, характеризующие степень их полярности.

Иными словами **правило Ребиндера** можно сформулировать следующим образом: полярность адсорбата всегда является промежуточной между полярностями адсорбента и среды, из которой протекает адсорбция.

## 6.2. Адсорбция ионов из растворов электролитов на твердой поверхности

Адсорбция ионов из растворов электролитов может протекать как на незаряженной, так и на заряженной поверхности твердого тела (ионного кристалла). На незаряженной поверхности ионы адсорбируются в чистом виде (без ионной атмосферы), при взаимодействии ионов с поверхностью образуются прочные химические связи; таким образом, речь идет о *химической адсорбции*, протекающей медленно, необратимо и избирательно (селективно).

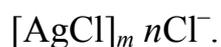
Согласно *правилу Фаянса – Панета*, на незаряженной поверхности твердого тела (например, кристаллов AgCl) способны адсорбироваться ионы трех типов:

- 1) входящие в состав твердого тела ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ );
- 2) изоморфные ионам, входящим в состав твердого тела, и способные замещать эти ионы в кристаллической решетке твердого тела ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Br}^-$ );
- 3) ионы, способные образовывать осадки с ионами, входящими в состав твердого тела ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ).

Ионы, адсорбирующиеся на незаряженной поверхности твердого тела, заряжают ее, сообщая поверхности электрический потенциал, и вследствие этого называются *потенциалопределяющими ионами* (ПОИ). Так, если мы поместим кристалл AgCl в раствор, содержащий  $\text{AgNO}_3$ , то, очевидно, из присутствующих в растворе ионов только ионы  $\text{Ag}^+$  способны адсорбироваться на поверхности AgCl, выступая в роли ПОИ и сообщая поверхности положительный заряд:



Если же мы поместим кристалл AgCl в раствор KCl, то в этом случае в роли ПОИ будут выступать уже ионы  $\text{Cl}^-$ , которые зарядят поверхность AgCl отрицательно:

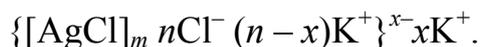


Толщина слоя ПОИ на поверхности твердого тела невелика и равна диаметру этих ионов.

На заряженной вследствие избирательной адсорбции ПОИ поверхности твердого тела за счет кулоновских взаимодействий протекает адсорбция ионов, имеющих заряд, противоположный ПОИ, и называемых *противоионами* (ПИ). Адсорбция противоионов на

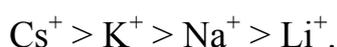
заряженной поверхности – это *физическая адсорбция*, которая протекает быстро, обратимо и неселективно (если в растворе присутствуют различные ионы, заряженные противоположно ПОИ, то все они, независимо от своей природы, будут способны адсорбироваться на заряженной поверхности). Адсорбировавшиеся противоионы, как правило, не полностью компенсируют заряд ПОИ (полная компенсация достигается только в растворах достаточно высокой концентрации). Таким образом, суммарный заряд слоя ПИ обычно меньше (по абсолютной величине) суммарного заряда слоя ПОИ; часть противоионов, обеспечивающая полную компенсацию заряда ПОИ, находится в растворе, но в непосредственной близости от поверхности: говорят, что часть противоионов располагается в *адсорбционном слое* (адсорбировавшиеся ПИ), а часть – в *диффузном*.

Так, в случае кристалла AgCl, помещенного в раствор KCl, в роли противоионов будут выступать ионы K<sup>+</sup>:

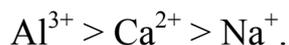


В данном случае  $(n-x)$  ионов K<sup>+</sup> расположены в адсорбционном, а  $x$  ионов K<sup>+</sup> – в диффузном слое противоионов. Противоионы на заряженной поверхности адсорбируются вместе со своей *ионной атмосферой* (точнее, вместе с их гидратной оболочкой), толщина адсорбционного слоя противоионов равна диаметру гидратированного противоиона.

Адсорбционная способность противоионов снижается при увеличении размера гидратированного иона (при уменьшении размера иона в чистом виде); так, например, для щелочных металлов она уменьшается в следующем порядке:



Такие ряды называют *лиотропными рядами*. Адсорбционная способность противоионов зависит также от величины их заряда: чем выше заряд противоиона, тем больше его способность к адсорбции на заряженной поверхности:



Потенциалопределяющие ионы в совокупности с противоионами формируют на поверхности ионного кристалла так называемый *двойной электрический слой* (ДЭС) (строение ДЭС – см. подразд. 9.2).

### 6.3. Ионообменная адсорбция. Иониты. Очистка сточных вод

Помимо адсорбции ионов на твердой поверхности возможен также обмен ионами между раствором и поверхностью твердого тела. Поскольку ионный обмен связан с адсорбцией ионов из раствора электролита и десорбцией ионов с твердой поверхности в раствор, его называют *ионообменной адсорбцией*.

*Ионный обмен* представляет собой обратимый процесс эквивалентного обмена ионами между раствором электролита и *ионитом* (*ионообменником, ионообменным сорбентом, ионообменной смолой*).

Иониты состоят из *матрицы* (каркаса), заряженной положительно (или отрицательно), и *подвижных анионов* (или катионов), компенсирующих заряд матрицы и способных обмениваться с ионами раствора.

Иониты разделяют на *природные* и *синтетические*. К первым относятся пермутиты (алюмосиликаты), которые довольно давно начали применять для умягчения воды, цеолиты, гидрослюда, ионообменные смолы, гуминовые кислоты, сульфогли и т. д. Ко вторым – гели гидроксидов металлов (например, железа или алюминия).

Исходя из природы матрицы (каркаса) выделяют *органические* (сульфогли, гуминовые кислоты, ионообменные смолы и др.) и *неорганические иониты* (цеолиты, пермутиты, гели гидроксидов металлов).

В зависимости от того, какими ионами иониты могут обмениваться с раствором, различают катиониты, аниониты и амфолиты. *Катиониты* состоят из отрицательно заряженной матрицы и обмениваются с раствором катионами:

[матрица] Kat (Kat =  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  и т. д.).

*Аниониты* состоят из положительно заряженного каркаса и способны обмениваться с раствором анионами:

[матрица] An (An =  $Cl^-$ ,  $OH^-$  и др.).

*Амфолиты* в зависимости от условий (в частности, от pH среды) способны к обмену с раствором электролита как анионами, так и катионами.

Типичные представители ионитов – ионообменные смолы – состоят из трехмерной сетки углеродных (углеводородных) цепей,

на которых закреплены функциональные группы той или иной природы (сульфо-, гидроксо-, амино-, карбоксигруппы и т. д.). По фазовому состоянию ионообменные смолы представляют собой нерастворимые гели-полиэлектролиты с ограниченной способностью к набуханию.

Одной из основных характеристик ионитов является их **набухаемость**. Количественной характеристикой набухаемости является **степень набухания**, которую определяют как отношение разности объемов набухшего и сухого ионита к объему сухого ионита (или отношение разности масс набухшего и сухого ионита к массе сухого ионита).

Набухание увеличивает скорость ионного обмена, который можно разбить на пять основных стадий:

- диффузия адсорбирующихся ионов из раствора к поверхности зерен ионита;
- диффузия ионов внутри зерен ионита к месту ионного обмена;
- собственно ионный обмен;
- диффузия замещенных ионов от места обмена к поверхности зерен ионита;
- переход вытесненного иона из объема зерна ионита в раствор.

Другими важными характеристиками ионитов являются их обменная емкость (статическая или динамическая), кислотно-основные характеристики, селективность, химическая стойкость и механическая прочность.

**Емкость** характеризует количественную способность ионита обмениваться противоионами; она указывает, какое количество молей эквивалентов ионов может адсорбироваться на 1 кг сухого (или на 1 л набухшего) ионита. **Статическая обменная емкость** (СОЕ), или полная обменная емкость, показывает, каким количеством ионов способен обменяться ионит с раствором в результате длительного контакта (при наступлении равновесия). СОЕ применяемых в промышленности и в быту природных и синтетических ионитов варьируется в пределах 0,2–10,5 моль экв/кг. **Динамическая обменная емкость** (ДОЕ), или рабочая обменная емкость, относится только к той части рабочих групп ионита, которая участвует в ионном обмене, протекающем в реальных технологических условиях (например, в ионообменной колонне при определенной объемной скорости движения раствора относительно

ионита). ДОЕ зависит от скорости движения раствора, размеров колонны и других факторов и всегда меньше СОЕ.

**Кисотно-основные характеристики** ионитов указывают, какую среду они создают в растворе (обмениваясь с ним протонами или гидроксогруппами).

**Селективность** ионитов характеризует их способность обмениваться с раствором определенным видом ионов.

**Химическая стойкость** ионитов отражает их способность длительное время не деградировать в агрессивных средах (например, сильнокислых или сильнощелочных), а **механическая прочность** показывает их способность противостоять различным механическим воздействиям.

В аналитической химии иониты применяют для концентрирования мельчайших количеств определяемых веществ (что существенно расширяет возможности аналитических методик), удаления мешающих ионов, количественного разделения компонентов сложных смесей (например, в хроматографии) и многих других целей.

Ионообменная адсорбция широко используется для очистки от примесей, обессоливания и умягчения воды в очистных сооружениях (в том числе городских и устройствах индивидуального пользования – фильтрах для очистки воды), в атомной энергетике, электронной и других отраслях промышленности, при гидрометаллургической переработке бедных руд различных цветных металлов, получении лекарственных препаратов и т. д. Так, например, кислотность молока понижают путем обработки его анионитами (с функциональными аминогруппами), для разделения аминокислот и улавливания пищевых кислот применяют катиониты с функциональными карбоксигруппами, при производстве пектина и пищевых кислот используют катиониты с функциональными сульфогруппами и т. д.

Ионный обмен имеет место в почве, и ее ионообменная емкость рассматривается в качестве одной из важнейших характеристик, определяющих ценность (плодородность) почвы. Катионообменные свойства почв являются основной причиной поступления в почву и удержания в ней многих важных для питания растений катионов (например,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ ). Ионообменные свойства почв зависят от количества и вида содержащихся в них гуминовых кислот, глини и других ионитов, а также от pH почв.

# Часть II

## ПОЛУЧЕНИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### Раздел 7

#### СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Все методы получения дисперсных систем можно разделить на две основные группы: диспергирование (top down), конденсация (физическая и химическая) (bottom up). Иногда в отдельную группу выделяют пептизацию (адсорбционная, диссолюционная и химическая), являющуюся, по сути, разновидностью метода диспергирования.

#### 7.1. Диспергирование

*Диспергирование* – это дробление или измельчение вещества (с целью увеличения степени его дисперсности). Диспергирование может происходить под действием механического, ультразвукового или электрического воздействия. В зависимости от агрегатного состояния диспергируемой фазы процесс диспергирования может называться:

- 1) *истиранье* или *измельчение*, если диспергируется твердая фаза;
- 2) *распыление*, если диспергируется жидкость;
- 3) *барботаж*, если диспергируется газовая фаза.

Основной особенностью *диспергационного метода* получения дисперсных систем являются большие затраты энергии, которая в соответствии с *уравнением Ребиндера* (7.1) расходуется на *деформирование* измельчаемого объекта и *преодоление когезионных сил* при увеличении площади поверхности раздела фаз:

$$W_{\text{дисп}} = W_{\text{деф}} + W_{\text{ког}}. \quad (7.1)$$

Диспергирование газовой фазы (барботаж) наименее энергозатратно, распыление жидкости требует более высокого расхода энергии, а измельчение твердых тел – высокозатратный процесс, на который расходуется около 5% всей энергии, расходуемой в промышленности, сельском хозяйстве и т. д.

Работа деформации пропорциональна объему деформируемого объекта ( $W_{\text{деф}} = kV$ , где  $k$  – работа объемного деформирования единицы объема твердого тела), а работа когезии – площади образующейся поверхности раздела фаз ( $W_{\text{ког}} = 2\sigma S$ ). Таким образом, учитывая, что  $V \sim d^3$ , а  $S \sim d^2$  ( $d$  – средний диаметр частиц), уравнение Ребиндера можно записать в виде

$$W_{\text{дисп}} = k_1 d^3 + k_2 \sigma d^2 = d^2 (k_1 d + k_2 \sigma). \quad (7.2)$$

При больших размерах измельчаемых частиц главный вклад в работу диспергирования вносит первое слагаемое:

$$W_{\text{дисп}} \approx k_1 d^3, \quad (7.3)$$

и работу диспергирования в этом случае (на первом этапе измельчения) называют просто *работой дробления*. При малых размерах частиц преобладает второе слагаемое:

$$W_{\text{дисп}} \approx k_2 \sigma d^2, \quad (7.4)$$

и работу в этом случае (на втором этапе измельчения) называют *работой* собственно *диспергирования*.

Путем диспергирования сложно получить высокодисперсные системы, поскольку с уменьшением размеров частиц их прочность приближается к прочности идеального твердого тела и работа диспергирования резко возрастает. При диспергировании образуется новая поверхность раздела фаз, обладающая огромной площадью ( $S_{\text{уд}}$  увеличивается в  $10^2$ – $10^3$  и более раз), система приобретает большой запас избыточной поверхностной энергии и становится термодинамически неустойчивой. По мере уменьшения

своих размеров частицы дисперсной фазы все сильнее и сильнее стремятся к слипанию, чтобы уменьшить  $G_S$ ; для предотвращения этого процесса в систему на стадии диспергирования вводят стабилизаторы.

Для облегчения процесса измельчения твердых тел используют так называемые *понижители твердости (прочности)*. В качестве понижителей прочности выступают:

- жидкие или легкоплавкие металлы (при разрушении, например резании или шлифовке, твердых тугоплавких металлов);
- растворы электролитов, поверхностно-активных веществ (ПАВ) или просто вода (при измельчении неорганических минералов);
- органические вещества (разрушение органических монокристаллов и материалов).

Облегчение разрушения материалов за счет добавления в систему понижителей прочности основано на *эффекте Ребиндера (эффекте адсорбционного понижения прочности твердых тел)*, который заключается в том, что вследствие адсорбции понижителей прочности (в роли которых выступают поверхностно-активные вещества (ПАВ)) на поверхности твердых тел происходит уменьшение их поверхностной энергии ( $G_S = \sigma S$ ); в итоге разрушение твердых тел протекает с меньшими энергетическими затратами. Кроме того, адсорбирующиеся в трещинах и на других дефектах поверхности твердых тел молекулы или ионы ПАВ создают там *расклинивающее давление*, что облегчает деформирование твердых тел на первой стадии измельчения.

Применяющиеся в качестве понижителей твердости вещества также стабилизируют образующиеся дисперсные фазы и предотвращают их налипание на поверхность мелющих устройств.

Таким образом, использование понижителей прочности, во-первых, облегчает измельчение твердых тел (уменьшая энергозатраты на эту операцию), а, во-вторых, позволяет диспергировать их до субмикронных размеров (затрудняя агрегацию частиц, образующихся при измельчении порошков).

Диспергирование широко применяется при измельчении руд, при производстве цемента, минеральных солей и удобрений, при сжигании жидкого топлива, при производстве продуктов питания (мука, сахар и т. п.) и других материалов.

## 7.2. Физическая и химическая конденсация

При *физической конденсации* пересыщение в системе достигается физическими методами – уменьшением температуры, увеличением давления и т. д. Одним из вариантов метода физической конденсации является *метод замены растворителя*. Таким методом получают золи многих органических веществ, например золи скипидара или канифоли.

Скипидар представляет собой смесь бициклических терпеновых углеводородов  $(C_5H_8)_n$  и является жидкостью, которая хорошо растворима в этиловом спирте и практически нерастворима в воде. В спиртовом растворе скипидар находится в молекулярном состоянии, поскольку практически не диссоциирует на ионы.

Если к небольшому количеству раствора скипидара в спирте (хороший растворитель) добавить большое количество воды (плохой растворитель), то в процессе замены растворителя молекулы скипидара объединяются в агрегаты, т. е. в системе появляются частички (капельки) новой фазы, представляющей собой насыщенный раствор скипидара в спирте (а, поскольку растворимость скипидара в этаноле очень велика, практически чистый скипидар). Чтобы остановить рост агрегатов на определенной стадии (степени дисперсности), в систему вводят стабилизатор – поверхностно-активное вещество (ПАВ). Поэтому к спиртовому раствору скипидара добавляют не воду, а водный раствор стабилизатора (ПАВ). Дифильные молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной и неполярной. Схематически такую молекулу можно изобразить как  $o—$ , где  $o$  – полярная часть, а  $—$  – неполярная часть молекулы.

Молекулы стабилизатора собираются (адсорбируются) на поверхности каплей скипидара, препятствуя их слипанию, т. е. стабилизируют систему. Такой фактор стабилизации называется *адсорбционно-сольватным*. При этом молекулы стабилизатора ориентируются на поверхности частиц особым образом: полярная часть молекулы обращена к полярной водной фазе, а неполярная часть – внутрь капли (скипидар – неполярное соединение) (рис. 7.1). Размер каплей золя (частиц дисперсной фазы) зависит от многих факторов: природы и количества

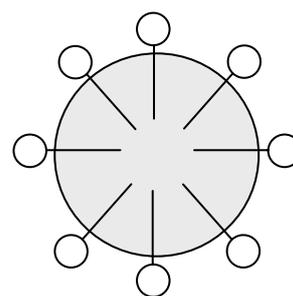


Рис. 7.1. Строение частицы дисперсной фазы водной эмульсии скипидара

вещества дисперсной фазы, соотношения между количеством растворителя и стабилизатора в системе и др.

При правильном подборе условий в ходе физической конденсации образуется *ультрамикрогетерогенная система* – гидрозоль, т. е. система, размер частиц дисперсной фазы которой находится в интервале  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м.

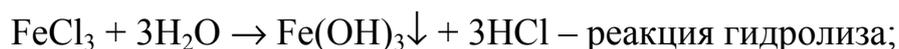
«Белый золь» канифоли также получают методом замены растворителя (белым золь называют по той причине, что он не поглощает свет в видимой области спектра). Канифоль представляет собой смесь смоляных кислот с общей формулой RCOOH. Она хорошо растворима в этиловом спирте и проявляет в нем свойства электролита, частично диссоциируя на ионы RCOO<sup>-</sup> и H<sup>+</sup>. Если к истинному спиртовому раствору канифоли добавить воду (плохой растворитель), то происходит конденсация: образуются частички из молекул канифоли, т. е. формируется дисперсная система. В данном случае нет нужды в добавлении стабилизатора – эту функцию выполняют ионы RCOO<sup>-</sup> и H<sup>+</sup>, которые формируют на поверхности частиц канифоли *двойной электрический слой* (ДЭС). Такой фактор стабилизации называется *электростатическим*.

*Структурную единицу* дисперсной фазы *гидрозоля* (СЕГ) полученной дисперсной системы можно представить в виде



где  $[\text{RCOON}]_m$  – компактный агрегат (КА), состоящий из  $m$  молекул канифоли;  $n \text{RCOO}^-$  – потенциалопределяющие ионы (ПОИ) в количестве  $n$ ;  $[\text{RCOON}]_m n \text{RCOO}^-$  – ядро коллоидной частицы;  $(n-x) \text{H}^+$  – противоионы адсорбционного слоя в количестве  $(n-x)$ , которые довольно прочно удерживаются заряженной поверхностью агрегата;  $x \text{H}^+$  – противоионы диффузного слоя в количестве  $x$ , они не закреплены прочно, движутся свободно и могут обмениваться на другие противоионы, находящиеся в дисперсионной среде;  $\{[\text{RCOON}]_m n \text{RCOO}^- (n-x) \text{H}^+\}^{x-}$  – коллоидная частица (КЧ), имеющая заряд  $(x-)$ .

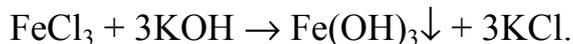
При *химической конденсации* новая фаза также образуется в пересыщенном растворе, однако пересыщение в данном случае достигается в результате протекания химической реакции (гидролиза, обмена, окисления-восстановления (ОВР)), в ходе которой образуется труднорастворимое соединение (или газ):



Для получения высокодисперсных систем (*золей*, размер частиц дисперсной фазы которых составляет  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м) необходимо, чтобы скорость образования зародышей ( $\vartheta_{\text{обр}}$ ) была намного больше скорости их роста ( $\vartheta_{\text{роста}}$ ):  $\vartheta_{\text{обр}} \gg \vartheta_{\text{роста}}$ .

При химической конденсации этого достигают, сливая разбавленные растворы или добавляя по каплям концентрированный раствор к разбавленному. В последнем случае большая концентрация первого раствора обеспечивает высокую скорость образования большого количества центров конденсации, а маленькая концентрация второго – ограничивает за счет замедленной диффузии скорость их роста. Для получения гидрозоля, обладающего достаточной устойчивостью, необходимо, чтобы в системе присутствовал стабилизатор, роль которого в химической реакции обычно выполняет одно из исходных веществ, взятое в избытке.

Рассмотрим получение гидрозоля в результате протекания реакции ионного обмена. Например:

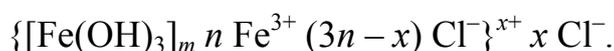


Если при сливании растворов исходные компоненты находятся в стехиометрическом соотношении ( $\text{FeCl}_3 : \text{KOH} = 3 : 1$ ), то образующиеся частицы новой фазы будут выпадать в осадок. Если же один из электролитов взят в избытке, он будет выполнять роль стабилизатора. В результате адсорбции (концентрирования) ионов электролита-стабилизатора на поверхности частиц дисперсной фазы образуется *двойной электрический слой* (ДЭС), строение которого определяется природой самих частиц и присутствующих ионов.

Рассмотрим общие закономерности формирования ДЭС на примере стабилизации гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (труднорастворимое соединение) раствором  $\text{FeCl}_3$  (электролит, взятый в избытке). Адсорбироваться на поверхности частиц дисперсной фазы из раствора будут только те ионы, которые способны достраивать ее кристаллическую решетку, а именно: ионы, которые входят в ее

состав ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$ ); ионы, изоморфные ионам кристаллической решетки (способные заменить их), в данном случае –  $\text{OH}^-$  и  $\text{SH}^-$ ; ионы, образующие с ее ионами труднорастворимое соединение.

В данном случае из присутствующих в растворе ионов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) на поверхности частиц ( $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$ ) (на *компактном агрегате*) будут адсорбироваться ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Эти ионы называют *потенциалопределяющими* (ПОИ), поскольку они определяют заряд поверхности компактного агрегата и формируют межфазный потенциал  $\varphi_0$  (в нашем случае  $\varphi_0 > 0$ ). Адсорбция ПОИ является химической, эти ионы образуют внутреннюю обкладку ДЭС. В результате электростатического взаимодействия ПОИ притягивают из раствора ионы противоположного знака – *противоионы* (ПИ), которые образуют внешнюю обкладку ДЭС (в нашем случае – ионы  $\text{Cl}^-$ ). Противоионы полностью компенсируют заряд поверхности. Согласно современной теории строения ДЭС (*теория Штерна*), слой ПИ состоит из двух частей: одна часть находится в непосредственной близости к межфазной поверхности и образует *адсорбционный слой противоионов* (АСПИ), а другая – *диффузный слой противоионов* (ДСПИ). Толщина АСПИ ( $\delta$ ) равна диаметру гидратированного противоиона, а толщина диффузного слоя ( $\lambda$ ) значительно больше и может во много раз превышать  $\delta$ . *Структурную единицу гидрозоля* (СЕГ) можно записать следующим образом:



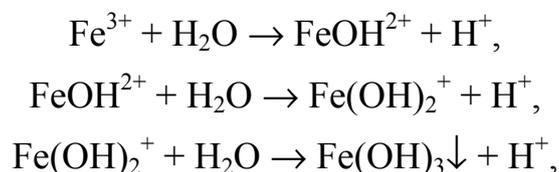
Из строения СЕГ видно, что знак заряда коллоидной частицы совпадает со знаком заряда ПОИ и определяется как алгебраическая сумма зарядов ПОИ и противоионов АСПИ. Структурная единица гидрозоля в целом электронейтральна: противоионы ДСПИ компенсируют заряд коллоидной частицы.

Если в избытке взять электролит КОН, то в качестве ПОИ будут выступать ионы  $\text{OH}^-$ , а строение СЕГ будет иметь вид

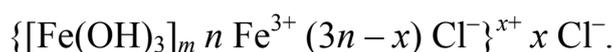


Как видно, заряд коллоидной частицы гидрозоля, образующегося по реакции ионного обмена, определяется соотношением электролитов, участвующих в химической реакции: взятый в избытке электролит выступает в качестве *электролита-стабилизатора* и определяет знак заряда коллоидной частицы.

Если гидрозоль образуется по реакции гидролиза, то заряд его коллоидной частицы определяется не соотношением реагентов (в избытке, очевидно, в любом случае будет вода, помимо реагента выступающая в качестве растворителя), а природой гидролизующейся соли. Так, например, гидролиз  $\text{FeCl}_3$  протекает в три стадии:



в ходе которых образуется осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , на поверхности которого могут адсорбироваться присутствующие в растворе катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  ( $\text{FeO}^+$ ). Таким образом, ПОИ являются катионы, вследствие чего коллоидная частица будет заряжена положительно, а строение СЕГ в простейшем случае может быть записано следующим образом:

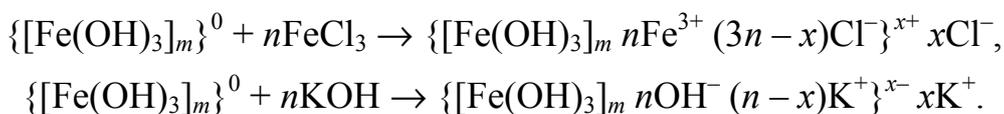


### 7.3. Пептизация, ее виды

Помимо диспергирования и конденсации (химической и физической) среди методов получения дисперсных систем иногда выделяют пептизацию (представляющую собой, по сути, разновидность диспергирования). Строго говоря, под *пептизацией* понимают перевод свежего осадка во взвешенное состояние (в золь). Осадок должен быть свежим, поскольку при его выдерживании в течение некоторого времени образуются более или менее прочные связи между частицами, что препятствует их переводу во взвешенное состояние. Различают три вида пептизации: *адсорбционную*, *диссолюционную* и *химическую*.

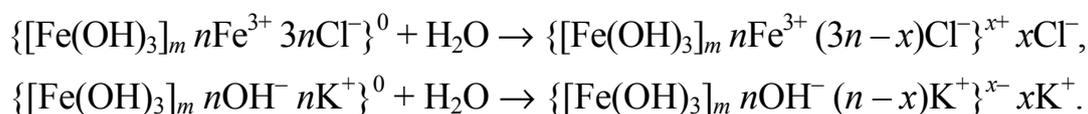
При *адсорбционной пептизации* к свежему осадку, частицы которого не содержат *двойного электрического слоя* (ДЭС), добавляют электролит, содержащий ионы, которые способны адсорбироваться на незаряженной поверхности твердого тела, формируя на поверхности частицы ДЭС и тем самым стабилизируя ее. Этот электролит называют *электролитом-стабилизатором*, или

*пептизатором*. Например, перевода свежего осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  во взвешенное состояние (в золь) можно достичь, добавляя к этому осадку раствор  $\text{FeCl}_3$  или раствор  $\text{KOH}$ :



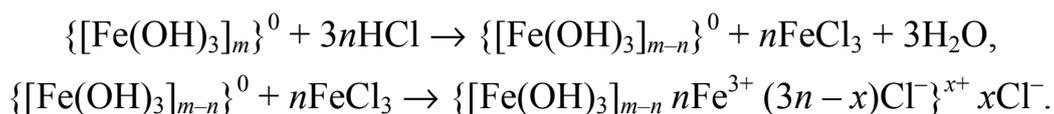
В первом случае стабилизация достигается за счет адсорбции на поверхности компактного агрегата  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$  положительно заряженных *потенциалопределяющих ионов*  $\text{Fe}^{3+}$  (ПОИ), во втором – отрицательно заряженных ионов  $\text{OH}^-$ . Таким образом, знак заряда коллоидных частиц гидрозоля, образующегося в результате адсорбционной пептизации, определяется природой используемого электролита-стабилизатора.

**Диссолюционная пептизация** осуществляется следующим образом. Свежий осадок, содержащий ДЭС, просто промывают большим количеством воды. При этом происходит размывание *адсорбционного слоя противоионов* (АСПИ), и часть ионов этого слоя переходит в дисперсионную среду, образуя *диффузный слой противоионов* (ДСПИ). Коллоидная частица при этом заряжается, и образующийся в результате диссолюционной пептизации из свежего осадка золь приобретает относительную устойчивость:



В данном случае заряд коллоидных частиц определяется не природой пептизатора (в качестве которого в обоих рассмотренных случаях выступает обычная вода), а зарядом ПОИ, входивших в состав исходных частиц гидрозоля.

При **химической пептизации** к частицам свежеполученного (свежеобразовавшегося) осадка, не содержащего ДЭС, добавляют электролит, ионы которого сами не способны адсорбироваться на незаряженной поверхности частиц осадка; однако в результате химического взаимодействия электролита-пептизатора с частицами осадка происходит растворение их тонкого поверхностного слоя, вследствие чего в среде образуются ПОИ, способные стабилизировать частицы гидрозоля:



Знак заряда коллоидных частиц, образующихся в ходе химической пептизации, определяется природой электролита-пептизатора. Учитывая процессы, протекающие на второй стадии образования коллоидных частиц при химической пептизации, последнюю иногда считают частным случаем адсорбционной пептизации (принципиальное отличие заключается в том, что при собственно адсорбционной пептизации неиндифферентный электролит-пептизатор добавляется в систему извне, а при химической пептизации он образуется в самой системе при внесении в систему того или иного индифферентного электролита).

Путем диссолюционной пептизации во взвешенное состояние могут быть переведены свежие осадки, образовавшиеся в результате *концентрационной коагуляции* (поскольку только в этом случае частицы сохраняют ДЭС). Если осадок образовался в результате нейтрализационной коагуляции, то для его перевода во взвешенное состояние необходимо использовать адсорбционную или химическую пептизацию.

#### **7.4. Лиофильные дисперсные системы. Мицеллы, их виды. Критическая концентрация мицеллообразования**

*Лиофильные дисперсные системы* характеризуются интенсивным взаимодействием частиц дисперсной фазы с молекулами (или ионами) дисперсионной среды. Эти системы являются термодинамически устойчивыми и могут образовываться самопроизвольно как в результате диспергирования, так и в процессах конденсации.

Возможность самопроизвольного образования таких систем обусловлена тем, что возрастание поверхностной энергии

$$\Delta G_s = \sigma \Delta S \quad (7.5)$$

вследствие диспергирования при увеличении площади поверхности или в результате конденсации за счет образования новой поверхности раздела фаз компенсируется ее убылью

$$\Delta G_V = \Delta H - T\Delta S \quad (7.6)$$

за счет сольватации образующихся частиц дисперсной фазы молекулами дисперсионной среды (сольватация – экзотермический процесс,  $\Delta H < 0$ ) и участия этих частиц в броуновском движении ( $\Delta S > 0$ ). Кроме того, необходимо учесть вклад в энтропию системы поверхностного слоя частиц дисперсной фазы, который упорядочивается в процессах коагуляции (агрегации), что также термодинамически невыгодно с точки зрения энтропийного фактора. В результате общее изменение энергии

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V \quad (7.7)$$

имеет отрицательный знак, и такие системы, как указывалось выше, способны самопроизвольно образовываться и являются термодинамически устойчивыми (в отличие от гидрофобных гидрозолей различных неорганических соединений).

К лиофильным дисперсным системам относятся *мицеллярные* (коллоидные) *растворы* различных типов, образующиеся из молекул (или ионов) коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) как в полярных, так и в неполярных растворителях, а также *микроэмульсии* (*критические эмульсии*).

Условие самопроизвольного диспергирования (критерий Ребиндера – Щукина) выглядит следующим образом:

$$\sigma d^2 < bkT, \quad (7.8)$$

где  $\sigma$  – межфазное поверхностное натяжение (поверхностное натяжение на границе раздела фаз «дисперсная фаза – дисперсионная среда»);  $d$  – размер образующихся частиц дисперсной фазы;  $b$  – коэффициент, учитывающий форму частиц и изменение энтропии системы за счет диспергирования ( $b = 15-30$ );  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

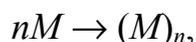
Как видно из критерия Ребиндера – Щукина, самопроизвольное диспергирование может происходить при достаточно сильном снижении межфазного поверхностного натяжения, которое должно быть тем больше, чем меньше должен быть размер образующихся при самопроизвольном диспергировании частиц дисперсной фазы (само собой, если мы хотим получить дисперсную систему, то размер образующихся частиц новой фазы должен быть больше размеров молекул). Понижение межфазного поверхностного натяжения может произойти в результате адсорбции на межфазной поверхности из раствора так называемых поверхностно-

активных веществ (ПАВ); именно благодаря адсорбции ПАВ, являющихся компонентами желчи, осуществляется самопроизвольное диспергирование жиров в кишечном тракте животных и человека (нарушение деятельности желчного пузыря, приводящее к уменьшению количества выделяющейся из него в процессе питания желчи, существенно ограничивает способность организма усваивать (переваривать) жиры).

При образовании дисперсных систем с частицами нанометрового диапазона необходимо сильное снижение межфазного поверхностного натяжения, иногда до значений порядка  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  мДж/м<sup>2</sup>.

Повышение температуры способствует самопроизвольному диспергированию, во-первых, по причине энтропийного фактора, а, во-вторых, за счет того, что с ростом температуры наблюдается понижение поверхностного натяжения. Именно при увеличении температуры образуются так называемые критические эмульсии, или микроэмульсии.

Типичными примерами лиофильных дисперсных систем являются мицеллярные растворы, образующиеся в растворах коллоидных ПАВ при повышении концентрации растворов. Особенностью коллоидных ПАВ является то, что при малых концентрациях растворы являются молекулярными (истинными), а при увеличении концентрации в них появляются *мицеллы* (агрегаты), образованные дифильными молекулами ПАВ:



где  $n$  – число агрегации.

Концентрация, при которой в растворе начинают образовываться мицеллы, называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ), которая обычно невелика и составляет  $\sim 10^{-3}$ – $10^{-5}$  моль · л<sup>-1</sup>.

Образовавшиеся мицеллы в зависимости от природы ПАВ имеют различное строение (рис. 7.2) и находятся в термодинамическом равновесии с молекулами ПАВ в растворе.

Образующиеся в полярных растворителях мицеллы направлены полярной частью наружу, а неполярной обращены внутрь и называются *прямыми мицеллами*.

В неполярных растворителях наблюдается обращение мицелл: полярные части дифильных молекул коллоидных ПАВ направлены внутрь мицеллы, а неполярные обращены наружу, к раствору; такие мицеллы называют *обратными*.

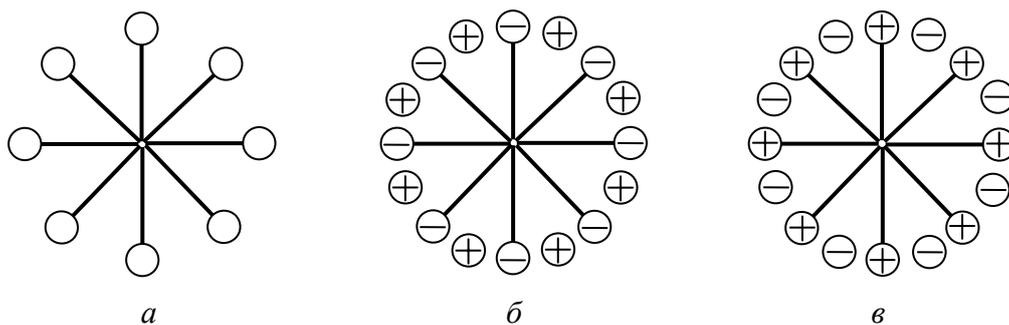


Рис. 7.2. Вид сферических прямых мицелл неионогенного (*a*), анионактивного (*б*) и катионактивного (*в*) ПАВ в полярном растворителе

При повышении концентрации ПАВ ( $c > \text{ККМ}$ ) протекают одновременно два процесса:

- 1) увеличение числа мицелл;
- 2) усложнение формы (вида) мицелл.

Так, при повышении концентрации ПАВ сферические мицеллы переходят в цилиндрические, а последние – в ленточные или пластинчатые и т. д. В результате образуются объемные мицеллы (рис. 7.3)\*.

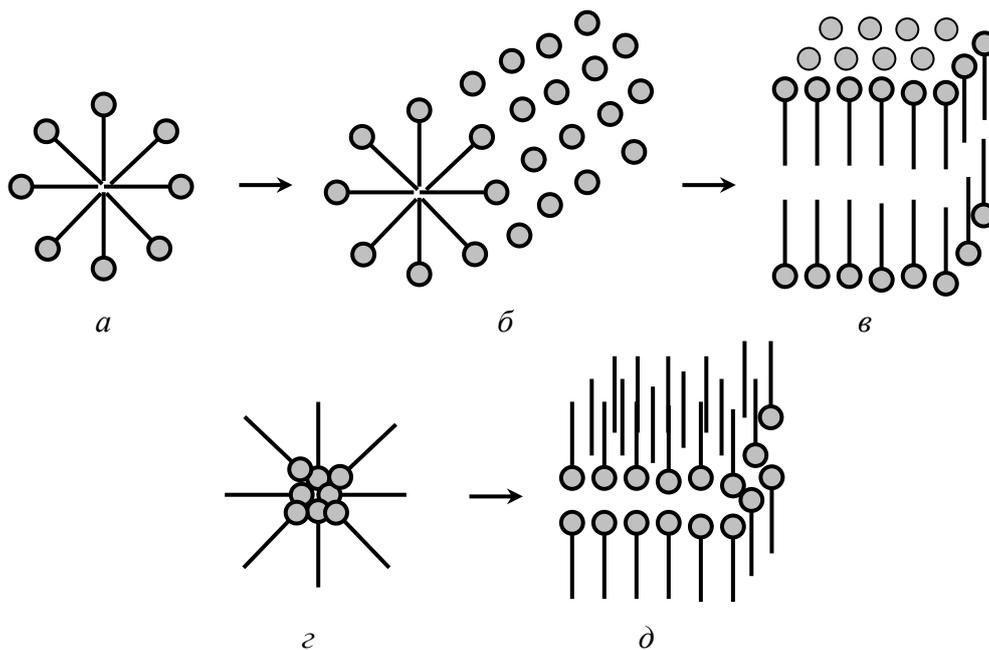


Рис. 7.3. Усложнение формы мицелл:  
*a, z* – сферические; *б* – цилиндрическая;  
*в, д* – пластинчатые в полярном (*a–в*) и неполярном (*z, д*) растворителях

\* Помимо рассмотренных на рис. 7.3 мицелл в растворах коллоидных ПАВ могут образовываться более сложные (двухслойные, трубчатые и др.) мицеллы.

Структуры с упорядоченным расположением объемных мицелл называют *жидкими кристаллами*. Последние характеризуются анизотропией свойств (зависимостью от направления)\*. Увеличение общего содержания ПАВ в растворе уменьшает подвижность мицелл и приводит к возрастанию вязкости системы вплоть до потери текучести с образованием геля.

Следовательно, наблюдаются следующие виды равновесия между тремя типами систем:



Равновесие в системе может смещаться при изменении концентрации или температуры. В этом заключается *обратимость лиофильных мицеллярных систем*. Таким образом, растворам коллоидных ПАВ присуще явление *тиксотропии*, т. е. возможность перехода системы из свободнодисперсного (золь) в связнодисперсное (гель) состояние и обратно.

### **7.5. Фазовая диаграмма раствора коллоидного поверхностно-активного вещества**

Фазовая диаграмма раствора коллоидного ПАВ представлена на рис. 7.4 и выражает графическую зависимость растворимости ПАВ от температуры. *Область I* – область существования истинного (молекулярного) раствора, система *однофазна*. *Область II* – область существования коллоидного (мицеллярного) раствора, система *двухфазна* (одна фаза – мицеллы ПАВ, другая – истинный раствор ПАВ). *Область III* – область существования двух фаз – истинного раствора ПАВ и чистого ПАВ (твердого или жидкого); обе фазы сплошные. *Линия AO* отражает зависимость истинной растворимости ПАВ от температуры; *OC* – зависимость критической концентрации мицеллообразования (ККМ) от температуры; *OB* – зависимость мицеллярной растворимости ПАВ от температуры.

---

\* В зависимости от строения различают нематические, смектические и холестерические жидкие кристаллы.

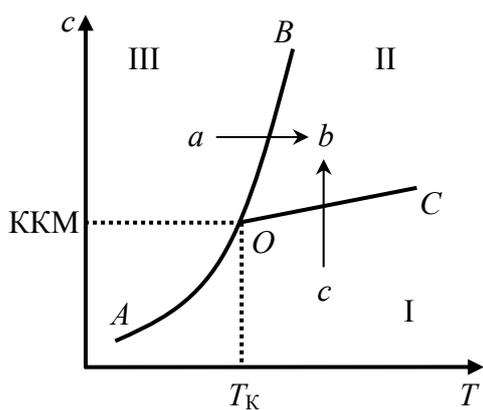


Рис. 7.4. Фазовая диаграмма раствора коллоидного ПАВ

Минимальная температура, при которой в растворе коллоидного ПАВ могут образоваться мицеллы, называется **точкой Крафта** ( $T_K$ ). Следовательно, ККМ – нижний концентрационный, а  $T_K$  – нижний температурный предел образования мицелл. Поэтому для ПАВ с высокой  $T_K$  даже в концентрированных растворах при  $T < T_K$  мицеллообразование не происходит.

С помощью диаграммы можно проиллюстрировать два основных способа получения мицеллярного (коллоидного) раствора. Это – самопроизвольное *диспергирование* твердой фазы при повышении температуры при  $c = \text{const}$  (линия  $ab$ ) и *физическая конденсация* (агрегация) молекул ПАВ в мицеллы при увеличении концентрации раствора при  $T = \text{const}$  (линия  $cb$ ).

Если в системе, помимо сферических мицелл (так называемых *мицелл Гартли*), могут образовываться цилиндрические, пластинчатые и другие мицеллы (*мицеллы Мак-Бена*), то на диаграмме раствора к-ПАВ появляется несколько линий ККМ, которые проходят выше линии  $OC$ .

## 7.6. Критическая концентрация мицеллообразования, способы ее определения

Коллоидные ПАВ (к-ПАВ) представляют собой вещества, которые при малых концентрациях образуют истинные (молекулярные) растворы, а при концентрациях, превышающих *критическую концентрацию мицеллообразования* (ККМ), – *коллоидные, или мицеллярные, растворы*. Величина ККМ для практически важных к-ПАВ очень мала и при комнатной температуре составляет  $10^{-3} - 10^{-5}$  моль/л. При ККМ в растворах к-ПАВ образуется значительное количество *мицелл* (агрегатов, образованных молекулами или ионами к-ПАВ), что приводит к существенному изменению различных физико-химических свойств растворов. Методы определения ККМ основаны

на регистрации резкого изменения физико-химических свойств растворов ПАВ в зависимости от концентрации (например, поверхностного натяжения ( $\sigma$ ), удельной ( $\alpha$ ) или эквивалентной ( $\lambda$ ) электропроводности (для ионогенных к-ПАВ в полярных растворителях), показателя преломления ( $n$ ), осмотического давления ( $\pi$ ), мутности ( $\tau$ ) и т. д.) (рис. 7.5). Как правило, на кривой «свойство – состав раствора» появляется излом, при этом левая часть кривой (при более низких концентрациях) описывает свойства молекулярного, а правая (при более высоких концентрациях) – мицеллярного раствора. Абсциссу точки излома принимают за ККМ.

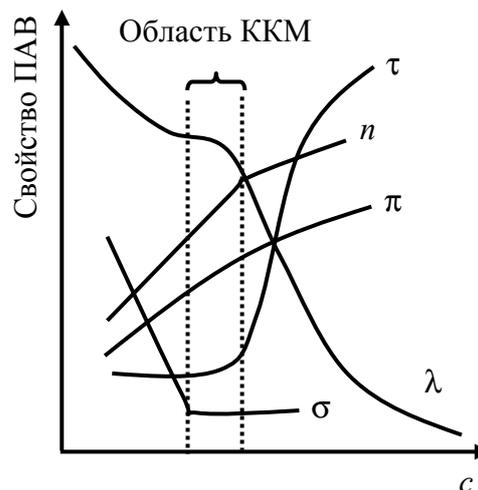


Рис. 7.5. Концентрационные зависимости свойств водного раствора ПАВ

Кондуктометрический метод применяют для определения ККМ ионогенных ПАВ в полярных растворителях. Вследствие образования ионных мицелл, которые окружены диффузным слоем противоионов, подвижность ионов снижается и эквивалентная электропроводность ( $\lambda$ ) при  $c > \text{ККМ}$  с ростом концентрации уменьшается резче, чем до ККМ. Наклон концентрационной зависимости удельной электропроводности ( $\alpha$ ) таких ПАВ к оси абсцисс (концентраций) в области ККМ уменьшается в результате снижения подвижности ионов.

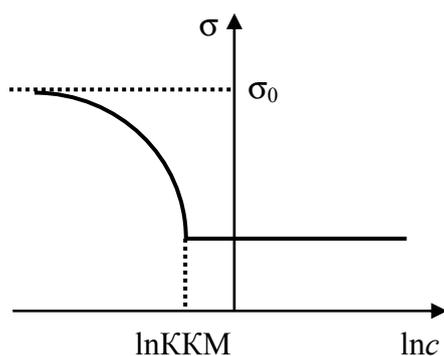


Рис. 7.6. Определение ККМ при помощи концентрационной зависимости поверхностного натяжения

Другой метод определения ККМ основан на измерении поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, которое резко уменьшается с ростом концентрации, а при  $c > \text{ККМ}$  перестает изменяться. Определение ККМ данным методом более удобно проводить, используя график  $\sigma = f(\ln c)$ , поскольку в этих координатах излом на концентрационной зависимости поверхностного натяжения выражен сильнее (рис. 7.6).

График зависимости показателя преломления раствора к-ПАВ от концентрации представляет собой ломаную линию, состоящую из двух отрезков; точка пересечения этих отрезков отвечает ККМ. На концентрационной зависимости осмотического давления раствора к-ПАВ в области ККМ появляется излом, связанный с тем, что при  $c > \text{ККМ}$  осмотическое давление мицеллярного раствора с увеличением концентрации растет слабее, чем для молекулярного раствора.

Молекулярные (истинные) растворы не рассеивают свет, а коллоидные (мицеллярные) – рассеивают, поэтому образование значительного количества мицелл при ККМ в растворе к-ПАВ приводит к его помутнению, что можно зафиксировать при помощи турбидиметрии или нефелометрии (см. рис. 7.5 на с. 113). Солюбилизация красителей и углеводов в мицеллах к-ПАВ позволяет определять ККМ ионогенных и неионогенных к-ПАВ как в полярных, так и в неполярных растворителях. При достижении в растворе к-ПАВ концентрации, отвечающей ККМ, растворимость красителей и углеводов резко увеличивается. Для определения ККМ удобнее применять жирорастворимые красители, интенсивно окрашивающие раствор при  $c > \text{ККМ}$ , что легко зафиксировать колориметрически.

## 7.7. Солюбилизация, ее механизмы

К основным свойствам коллоидных ПАВ (к-ПАВ) относятся:

- высокая поверхностная активность ( $g$ );
- способность к самопроизвольному мицеллообразованию;
- способность к солюбилизации;
- возможность стабилизации лиофобных дисперсных систем.

Одним из важнейших в практическом применении считается явление солюбилизации. *Солюбилизацией* называют растворение в растворах коллоидных ПАВ тех веществ, которые нерастворимы в данном растворителе. Солюбилизация имеет место только в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ, т. е. когда концентрация ПАВ в них достигла или превышает ККМ. Процесс солюбилизации связан с проникновением в мицеллы молекул нерастворимых (в растворителе) веществ. Вещество, солюбилизированное раствором ПАВ, называют *солюбилизатом*, а сам ПАВ – *солюбилизатором*.

Количественно солюбилизацию (солюбилизирующую способность) характеризуют при помощи *молярной солюбилизации* ( $S_M$ ), представляющей собой отношение количества молей солюбилизата ( $n_1$ ) к количеству молей солюбилизатора ( $n_2$ ), в котором он (солюбилизат) растворился:

$$S_M = \frac{n_1}{n_2}. \quad (7.9)$$

Солюбилизация, в зависимости от природы растворителя, солюбилизатора и солюбилизата, может протекать различным образом. Солюбилизацию из полярных растворителей называют *прямой*, а из неполярных – *обратной*. При прямой солюбилизации в прямые мицеллы к-ПАВ внедряются неполярные или слабополярные молекулы веществ, которые плохо растворимы в полярных растворителях. При обратной солюбилизации в обратные мицеллы внедряются сильнополярные молекулы веществ, плохо растворимых в неполярных растворителях. Поскольку *солюбилизирующая часть* мицеллы – ее ядро – у прямых мицелл больше, чем у обратных, то эффективность прямой солюбилизации намного выше, чем у обратной. Механизмы прямой солюбилизации изображены на рис. 7.7:

1) солюбилизация неполярных соединений (бензол, гексан) происходит путем их внедрения в неполярную часть прямой мицеллы, а полярных (вода) – в полярную часть обратной мицеллы (рис. 7.7, а, г);

2) солюбилизаты с одной полярной группой при солюбилизации внедряются неполярной частью в ядро прямой мицеллы или полярной – в ядро обратной мицеллы (рис. 7.7, б, д);

3) солюбилизация соединений, молекулы которых содержат несколько полярных групп, происходит путем внедрения в центральную часть прямой мицеллы средней неполярной части таких молекул, либо посредством внедрения в ядро обратной мицеллы полярных частей (рис. 7.7, в, е).

Итак, ядро мицеллы в полярном растворителе проявляет свойства неполярной жидкости. В результате солюбилизации в водных растворах коллоидных ПАВ растворяются бензин, керосин, жиры и иные неполярные (слабополярные) органические соединения. Явление солюбилизации лежит в основе мицеллярного катализа, когда скорость реакции резко возрастает вследствие увеличения концентрации вещества в мицелле. Наличие мицелл в клетках биологических мембран позволяет интенсифицировать адсорбцию

липидов и солюбилизировать холестерин, которые входят в состав пищи и таким образом усваиваются организмом. Обратную солюбилизацию используют в органическом синтезе, а также в фармацевтической промышленности для очистки полярных растворителей (спиртов) от следовых количеств воды (одна из методик получения так называемого «абсолютного спирта» – среды для металлоорганического синтеза, с помощью которого в последнее время получают многие витамины и биологически активные вещества (БАВ)).

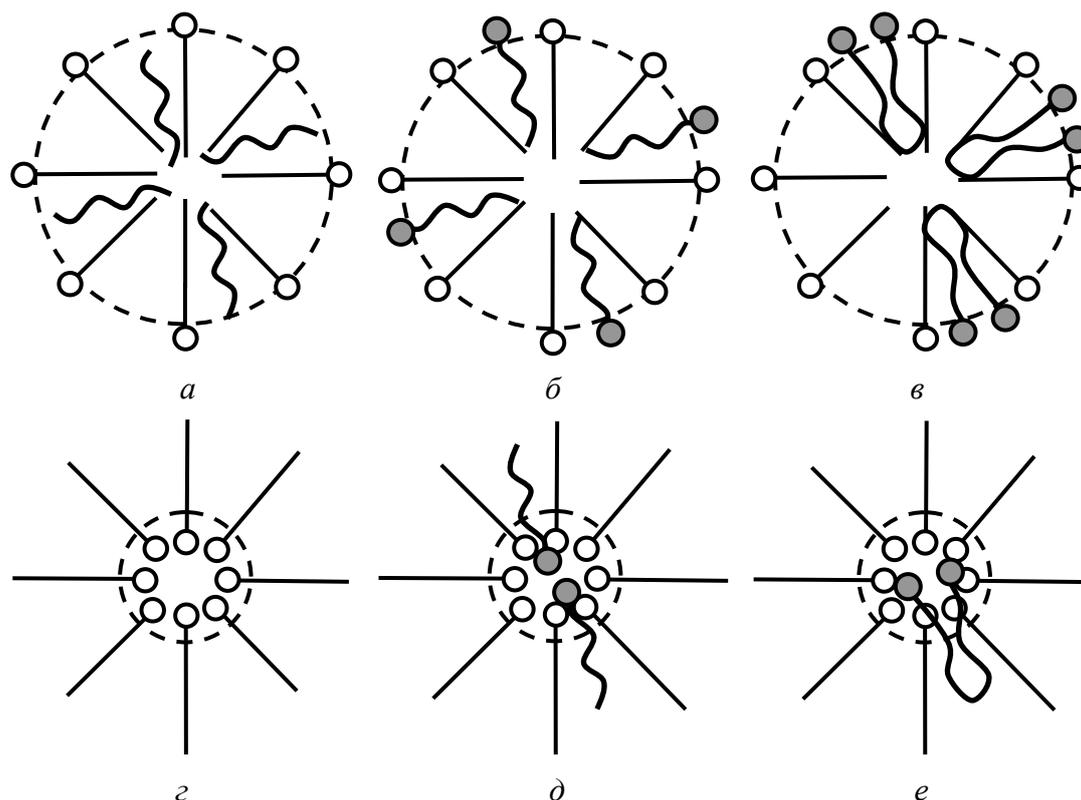


Рис. 7.7. Механизмы прямой (*a–в*) и обратной (*г–е*) солюбилизации.

Штриховой линией обозначена солюбилизующая часть мицелл

(внутренний объем). Солюбилизаты: ● – полярный;

~~~~~ – неполярный; ●~~~~~ – с одной полярной группой;

●~~~~~● – с двумя полярными группами

Солюбилизация – важнейший фактор мощного действия ПАВ. В отличие от обычных ПАВ многие коллоидные ПАВ обладают моющим действием и являются основным компонентом синтетических моющих средств (СМС) (*детергентов*). Моющее действие представляет собой сложный комплекс коллоидно-химических

процессов, таких как смачивание, адсорбция, адгезия, пептизация, соллюбилизация и др. Роль ПАВ состоит как в понижении поверхностного натяжения жидкости и улучшении смачивания загрязненных мест, так и в уменьшении работы адгезии (отрыва) частиц загрязнений от поверхности (ткани) и их дальнейшем удалении, в том числе в результате соллюбилизации.

В промышленности мицеллярные растворы к-ПАВ широко применяют для очистки емкостей (например, цистерн или баков) от остатков нефти или нефтепродуктов, что значительно дешевле, чем очистка этих емкостей при помощи неполярных растворителей (бензина и т. д.). Прямая соллюбилизация помогает при решении проблем экологии. Так, тонкие слои нефти и нефтепродуктов, попадающие в окружающую среду в результате аварий, катастроф или просто при нарушении режима их транспортировки, можно довольно легко удалить (связать) с помощью мицеллярных растворов к-ПАВ.

## Раздел 8

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### 8.1. Броуновское движение

Все *молекулярно-кинетические свойства* (броуновское движение, диффузия, осмос и др.) дисперсных систем (ДС) обусловлены тепловым движением молекул (атомов, ионов) дисперсионной среды (ДСр) и, естественно, характерны только для свобододисперсных систем. Молекулы жидкой и газообразной дисперсионной среды находятся в непрерывном движении и постоянно сталкиваются друг с другом, проходя до столкновения расстояние, называемое *средней длиной свободного пробега* ( $l$ ). Величина  $l$  намного превышает размеры самих молекул ( $d$ ), сильно зависит от температуры и составляет, например, для воздуха при 293 и 298 К около 20 и 70 нм соответственно.

Среднее значение кинетической энергии одной молекулы ДСр может быть вычислено по формуле

$$\bar{E} = \frac{m\vartheta^2}{2} = \frac{3}{2}kT, \quad (8.1)$$

где  $m$  – масса молекулы;  $\vartheta$  – ее скорость;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Флуктуации (отклонения) значений кинетической энергии отдельных молекул ДСр от среднего значения и являются причиной молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем.

Частицу аэрозоля размером  $\approx 100$  нм окружает  $\approx 10^5$  молекул газа, частота столкновений между которыми достигает  $\approx 10^{14}$  с $^{-1}$ . Таким образом, одна частица дисперсной фазы аэрозоля за 1 с испытывает  $10^{19}$  ударов, в результате чего начинает хаотически перемещаться по дисперсионной среде.

**Броуновским** называют непрерывное, хаотическое, равновероятное для всех направлений *движение* мелких частиц дисперсной фазы, взвешенных в жидкости или в газе, за счет воздействия молекул дисперсионной среды.

Крупные частицы дисперсной фазы (ДФ) ввиду своего большого размера испытывают огромное количество столкновений с молекулами дисперсионной среды в единицу времени, однако по причине своей большой массы (большой степени инертности) остаются практически неподвижными. Для высокодисперсных систем (микро- и ультрамикроретерогенных) вследствие относительно малых размеров частиц дисперсной фазы (сравнимых с длиной свободного пробега молекул дисперсионной среды) броуновское движение (БД) весьма характерно.

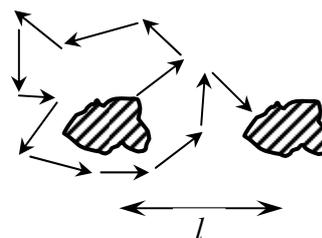


Рис. 8.1. К определению понятия сдвига частицы дисперсной фазы

Поскольку частицы ДФ, участвующие в броуновском движении, постоянно изменяют направление движения, за характеристику БД принимают не путь, проходимый частицей ДФ в единицу времени, а сдвиг (смещение) этой частицы в пространстве (рис. 8.1). Средний сдвиг частицы ДФ при рассмотрении броуновского движения в одном направлении рассчитывают по уравнению

$$\bar{l} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n l_i^2}, \quad (8.2)$$

где  $l_i$  – сдвиг  $i$ -й частицы дисперсной фазы.

Средний сдвиг частиц ДФ ( $\bar{\Delta}$ ) со средним сдвигом отдельной частицы ДФ ( $\bar{l}$ ) связан соотношением (8.3), в котором учитывается, что отдельные частицы могут смещаться в противоположных направлениях:

$$\bar{\Delta} = \frac{\bar{l}}{\sqrt{2}}. \quad (8.3)$$

Теория броуновского движения была разработана А. Эйнштейном и М. Смолуховским, которые, постулировав единство природы броуновского движения частиц дисперсной фазы и теплового движения молекул дисперсионной среды, установили количественную связь между средним сдвигом частиц ДФ (амплитудой смещения) и коэффициентом диффузии ( $D$ ) частиц дисперсной фазы.

Теория броуновского движения исходит из представлений о взаимодействии случайной силы  $f(t)$ , которая характеризует удары отдельных молекул ДСр, силы  $F_t$  (равнодействующей), зависящей от времени, и силы трения при движении частиц ДФ в дисперсионной

среде со скоростью  $\vartheta$ . Уравнение случайного броуновского движения (закон Ланжевена) в дифференциальной форме имеет вид

$$m \frac{d\vartheta}{dt} + \eta\vartheta = F_t + f(t), \quad (8.4)$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды.

Если рассматривать эволюцию системы за длительный промежуток времени, то  $t \gg m/\eta$ , инерцией частиц ДФ ( $m d\vartheta/dt$ ) можно пренебречь, и уравнение Ланжевена принимает вид

$$\eta\vartheta = F_t + f(t). \quad (8.5)$$

Как будет показано ниже, величина среднего сдвига частиц ДФ возрастает с повышением температуры, уменьшением вязкости дисперсионной среды и размера частиц ДФ (табл. 8.1).

Таблица 8.1

**Величина среднего сдвига ( $\bar{\Delta}$ ) частиц аэрозоля, имеющих различный радиус ( $r$ ) в воздухе за  $t = 1$  с ( $T = 298$  К)**

|                           |                      |                      |                      |
|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $r, \text{ м}$            | $10^{-9}$            | $10^{-7}$            | $10^{-5}$            |
| $\bar{\Delta}, \text{ м}$ | $1,28 \cdot 10^{-3}$ | $1,68 \cdot 10^{-7}$ | $1,23 \cdot 10^{-8}$ |

Как видно, броуновское движение наиболее ярко выражено для высокодисперсных (ультрамикрогетерогенных) систем, а его интенсивность сильно зависит от дисперсности. Для среднедисперсных (микрогетерогенных) систем средний сдвиг невелик и составляет порядка 1 мкм. Для грубодисперсных (макрогетерогенных) систем (частицы размером более 10 мкм) броуновским движением можно пренебречь.

## 8.2. Диффузия

Под *диффузией* понимают самопроизвольное распространение вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией, приводящее к выравниванию концентрации вещества в системе\*. Различают *молекулярную, ионную диффузию* и *диффузию коллоидных частиц*.

\* Физический смысл диффузии – количество вещества, переносимое через единицу площади в единицу времени при единичном градиенте концентрации.

Явление диффузии описывают при помощи *законов Фика*. Если диффузия вещества протекает при постоянстве градиента концентраций в системе  $dc/dx \neq f(T) = \text{const}$ , то говорят о *стационарной диффузии*, если градиент концентраций реагентов изменяется с течением времени  $dc/dx = f(T) \neq \text{const}$ , то диффузия является *нестационарной*.

Количественно стационарная и нестационарная диффузия описываются соответственно *первым* и *вторым законами Фика*, которые для одномерной диффузии (в направлении оси  $x$ ) имеют вид

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (8.6)$$

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (8.7)$$

где  $J$  – поток диффузии, показывающий, какое количество вещества проходит (диффундирует) через поперечное сечение единичной площади за единицу времени, моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) (кг/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) или частиц/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ));  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $c$  – молярная концентрация диффундирующего реагента, моль/ $\text{м}^3$ .

Для описания диффузии коллоидных частиц законы Фика выражают через изменение их частичной концентрации ( $v$ , частиц/ $\text{м}^3$ ):

$$J = -D \frac{dv}{dx}, \quad (8.8)$$

$$\frac{dv}{dt} = D \frac{d^2v}{dx^2}. \quad (8.9)$$

Значения коэффициентов диффузии в жидкости невелики и составляют  $\approx 10^{-8}$ ,  $\approx 10^{-9}$ ,  $\approx 10^{-10}$   $\text{м}^2/\text{с}$  для ионов, молекул и коллоидных частиц соответственно.

Как упоминалось выше (см. подразд. 8.1), Эйнштейн и Смолуховский, постулируя единую природу броуновского движения частиц ДФ и теплового движения молекул (атомов, ионов) ДСр, установили количественную взаимосвязь между средним сдвигом частиц (амплитудой смещения) ( $\bar{\Delta}$ ) и коэффициентом диффузии частиц ДФ ( $D$ ). Соотношение, названное позднее уравнением Эйнштейна – Смолуховского, имеет вид

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2Dt}. \quad (8.10)$$

При выводе уравнения Эйнштейна – Смолуховского были приняты следующие допущения: частицы ДФ движутся независимо друг от друга и между ними отсутствует взаимодействие, средняя энергия поступательного движения частиц в одном направлении составляет  $kT/2$ .

Подставив в формулу (8.10) уравнение Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{B} = \frac{RT}{N_A B}, \quad (8.11)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $B$  – коэффициент трения;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $N_A$  – число Авогадро, получим уравнение Эйнштейна – Смолуховского в следующем виде:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2RTt}{N_A B}}. \quad (8.12)$$

Согласно уравнению (8.12), средний сдвиг частиц ДФ (для данной дисперсной системы ( $B = \text{const}$ )) зависит только от температуры и времени фиксации сдвига. Интересно отметить, что скорость среднего сдвига частиц ДФ зависит от промежутка времени между измерениями расстояния, на которое переместилась частица, и уменьшается с ростом этого промежутка времени.

Если к движению частиц ДФ можно применить закон Стокса:

$$B = 6\pi\eta r, \quad (8.13)$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды;  $r$  – радиус диффундирующих частиц ДФ, то, подставив (8.13) в уравнение Эйнштейна, получим формулу Стокса – Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{6\pi\eta N_A r}. \quad (8.14)$$

Хотя форма коллоидных частиц в дисперсных системах порой далека от сферической, уравнение Стокса – Эйнштейна, тем не менее, хорошо передает зависимость коэффициента диффузии от температуры, вязкости дисперсионной среды и размера частиц ДФ.

Подставив выражение (8.14) в формулу (8.12), получим еще одну форму уравнения Эйнштейна – Смолуховского:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RTt}{3N_A\pi\eta r}}, \quad (8.15)$$

из которого видно, что перемещение частиц дисперсной фазы в дисперсной системе протекает тем быстрее, чем выше температура, меньше размер частиц и вязкость дисперсионной среды.

В воздухе при комнатной температуре ( $T = 298 \text{ К}$ ) коэффициент диффузии частиц радиусом 1 нм составляет  $\sim 1,28 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ , радиусом 100 нм –  $\sim 2,21 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$  и, наконец, радиусом 10 мкм –  $\sim 1,38 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ . Для грубодисперсных систем ( $r > 10^{-5} \text{ м}$ ) коэффициент диффузии и сама диффузия ничтожны.

Таким образом, подобно броуновскому движению, диффузия в полной мере проявляется в ультрамикрогетерогенных (высокодисперсных) системах, ослаблена в микрогетерогенных (среднедисперсных) и практически отсутствует в макрогетерогенных (грубодисперсных) системах.

### 8.3. Осмотическое давление зольей

При разделении двух растворов с различной концентрацией или раствора и чистого растворителя полупроницаемой перегородкой (мембраной) возникает поток растворителя, направленный от раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества к раствору с большей концентрацией этого вещества (поток растворителя от более разбавленного к более концентрированному раствору), приводящий к выравниванию концентрации растворенного вещества в обоих растворах. Этот процесс называется *осмосом*<sup>\*</sup>.

Если разместить сосуд с более разбавленным раствором под вторым (с более концентрированным раствором), то в результате перемещения жидкости через полупроницаемую мембрану в верхний сосуд в нем создается избыточное давление, называемое *осмотическим*. В данном случае перенос растворителя в верхний сосуд будет происходить до тех пор, пока гидростатическое давление столба жидкости в верхнем сосуде полностью не компенсирует

---

\* Иначе говоря, осмос представляет собой одностороннюю диффузию (через полупроницаемую мембрану) молекул растворителя (для истинных растворов) или дисперсионной среды (для дисперсных систем).

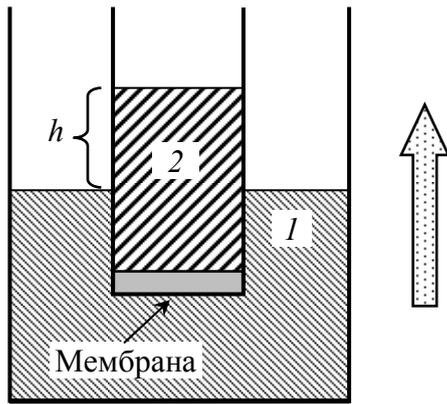


Рис. 8.2. К определению осмотического давления:  
 1 – растворитель; 2 – раствор.  
 Стрелка указывает направление потока растворителя (для него  $c_1 > c_2$ ,  $\mu_1 \gg \mu_2$ )

осмотическое давление растворителя (рис. 8.2). Таким образом, если переносу вещества в результате осмоса не препятствуют (способствуют) какие-либо силы (силы тяжести при горизонтальном расположении сосудов), то концентрация в контактирующих сосудах выравнивается полностью, если препятствуют (способствуют) (силы тяжести при вертикальном расположении сосудов), то концентрация выравнивается лишь частично.

Под *осмотическим давлением* понимают такое избыточное давление над раствором, которое необходимо для исключения переноса растворителя через мембрану. Другими словами, осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа при той же температуре занимало тот же объем, что и раствор.

Осмотическое давление ( $\pi$ ) может быть определено при помощи уравнения Вант-Гоффа, которое для молекулярных растворов имеет вид

$$\pi = cRT, \quad (8.16)$$

где  $c$  – молярная концентрация растворенного вещества;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

В растворах электролитов общее число частиц растворенного вещества превышает число молекул (вследствие диссоциации молекул), что учитывают, вводя в уравнение Вант-Гоффа *изотонический коэффициент*:

$$i = 1 + \alpha(v - 1),$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации электролита;  $v$  – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Для разбавленных растворов слабых электролитов уравнение Вант-Гоффа выглядит следующим образом:

$$\pi = icRT. \quad (8.17)$$

Для дисперсных систем осмотическое давление выражается уравнением Вант-Гоффа в виде

$$\pi = \nu kT = \nu \frac{RT}{N_A}, \quad (8.18)$$

где  $\nu$  – частичная концентрация;  $k$  – постоянная Больцмана;  $N_A$  – число Авогадро.

Учитывая, что частичная концентрация ДФ ( $\nu$ ) связана с массовой концентрацией ( $\omega$ ) сферических частиц и их плотностью ( $\rho$ ) выражением

$$\nu = \frac{3\omega}{4\pi r^3 \rho}, \quad (8.19)$$

уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления золей можно выразить в следующем виде:

$$\pi = \frac{3\omega RT}{4\pi r^3 N_A \rho}. \quad (8.20)$$

Как видно, осмотическое давление зависит от числа частиц в единице объема дисперсной системы и для золя с одной и той же массовой концентрацией дисперсной фазы может изменяться в результате агрегации или диспергирования частиц.

Так, отношение осмотических давлений двух гидрозолей с одинаковыми размерами частиц дисперсной фазы равно отношению частичных ( $\nu$ ) или массовых ( $\omega$ ) концентраций золей:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2}. \quad (8.21)$$

Если золи имеют одинаковую массовую концентрацию, то отношение их осмотических давлений обратно пропорционально отношению кубов радиусов частиц дисперсной фазы (при сферической форме частиц):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^3. \quad (8.22)$$

Такая сильная зависимость осмотического давления золей от радиуса частиц дисперсной фазы используется для определения размеров частиц и изучения процессов их агрегирования в дисперсных системах.

Следует отметить, что осмотическое давление коллоидных растворов, или зелей (высокодисперсных систем с жидкой дисперсионной средой), незначительно и составляет обычно  $\sim 10$  Па. Для сравнения: осмотическое давление 6%-ного раствора сахара равно  $60 \cdot 10^5$  Па, сока сахарной свеклы –  $35 \cdot 10^5$  Па, экстракта кофе –  $25 \cdot 10^5$  Па, фруктовых соков –  $\sim 1,5 \cdot 10^5$  Па.

## 8.4. Седиментация

*Седиментацией* называют процесс оседания или всплытия частиц дисперсной фазы (ДФ) в дисперсных системах, обусловленный различиями в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды (ДСр). Оседание частиц ДФ (при  $\rho_{ДФ} > \rho_{ДСр}$ ) называется *прямой*, а всплытие (при  $\rho_{ДФ} < \rho_{ДСр}$ ) – *обратной седиментацией* (рис. 8.3).

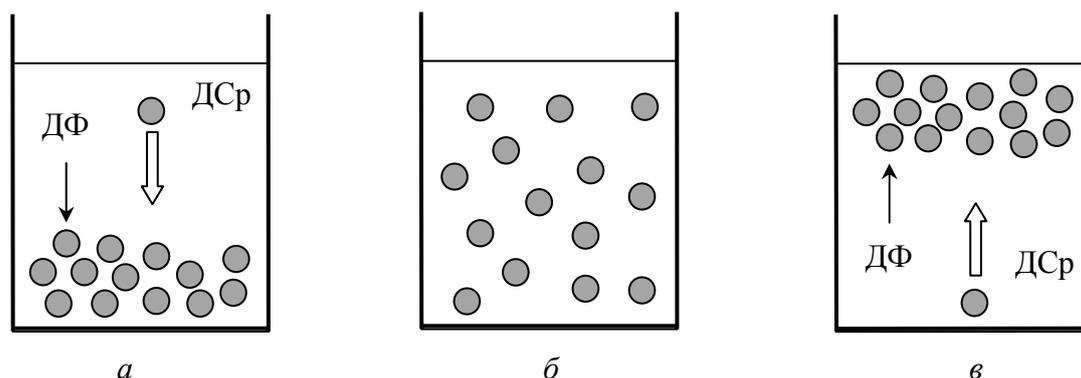


Рис. 8.3. К определению понятия седиментации:  
 а – прямая седиментация ( $\rho_{ДФ} > \rho_{ДСр}$ );  
 б – седиментация отсутствует ( $\rho_{ДФ} = \rho_{ДСр}$ );  
 в – обратная седиментация ( $\rho_{ДФ} < \rho_{ДСр}$ )

На покоящуюся частичку дисперсной фазы в дисперсионной среде действует две силы: сила Архимеда ( $F_A$ ) и сила тяжести ( $F_g$ ):

$$F_A = V\rho_{ДСр}g, \quad (8.23)$$

$$F_g = V\rho_{ДФ}g, \quad (8.24)$$

где  $V$  – объем частицы;  $\rho_{ДСр}$ ,  $\rho_{ДФ}$  – плотность дисперсионной среды и частиц дисперсной фазы соответственно;  $g$  – ускорение свободного падения.

Разность этих сил представляет собой силу седиментации:

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = V(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})g. \quad (8.25)$$

Прямая седиментация происходит при условии, что  $F_{\text{сед}} > 0$  ( $F_g > F_A$ ), а обратная –  $F_{\text{сед}} < 0$  ( $F_g < F_A$ ).

При ламинарном движении частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде возникает сила сопротивления (трения), замедляющая их движение:

$$F_{\text{тр}} = B\vartheta, \quad (8.26)$$

где  $B$  – коэффициент трения;  $\vartheta$  – скорость седиментации частиц.

Таким образом, действующая на седиментирующие (оседающие или всплывающие) частицы сила определяется выражением

$$F = F_{\text{сед}} - F_{\text{тр}} = V(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})g - B\vartheta. \quad (8.27)$$

В начальный момент движения  $\vartheta$  мала и частица движется ускоренно; при увеличении скорости седиментации растет сила трения и при достаточно большом значении коэффициента трения наступает момент, когда сила трения становится равна силе седиментации, равнодействующая этих сил равна нулю ( $F = 0$ ), скорость седиментации частицы становится постоянной и равной

$$\vartheta = \frac{V(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})g}{B}. \quad (8.28)$$

Для сферических частиц коэффициент трения можно выразить из закона Стокса:

$$B = 6\pi\eta r,$$

где  $\eta$  – вязкость жидкости;  $r$  – радиус частиц.

Тогда с учетом того, что для сферических частиц

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3,$$

где  $r$  – радиус частицы дисперсной фазы, выражение для **скорости седиментации** примет вид

$$\vartheta = \frac{2(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})gr^2}{9\eta}. \quad (8.29)$$

Таким образом, постоянная скорость движения частицы при ее седиментации пропорциональна квадрату радиуса частицы,

разности плотностей веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды и обратно пропорциональна вязкости дисперсионной среды (табл. 8.2).

Таблица 8.2

Значения скорости оседания ( $\vartheta$ ) частиц дисперсной фазы  $\text{SiO}_2$  ( $\rho_{\text{ДФ}} = 2,7 \text{ г/см}^3$ ) с различным радиусом в воде, а также время, за которое эти частицы опускаются на 1 см ( $T = 298 \text{ К}$ )

| $r, \text{ м}$ | $\vartheta, \text{ см/с}$ | $t$      |
|----------------|---------------------------|----------|
| $10^{-5}$      | $3,6 \cdot 10^{-2}$       | 28 с     |
| $10^{-6}$      | $3,6 \cdot 10^{-4}$       | 46,5 мин |
| $10^{-7}$      | $3,6 \cdot 10^{-6}$       | 77,5 ч   |
| $10^{-8}$      | $3,6 \cdot 10^{-8}$       | 323 дня  |
| $10^{-9}$      | $3,6 \cdot 10^{-10}$      | 89 лет   |

По известной скорости седиментации частиц дисперсной фазы легко можно определить их радиус:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta\vartheta}{2g(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})}}. \quad (8.30)$$

Способность дисперсной системы к седиментации обычно характеризуют при помощи **константы седиментации**, которая представляет собой отношение скорости седиментации к ускорению свободного падения:

$$S_{\text{сед}} = \frac{\vartheta}{g} = \frac{V(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})}{B}. \quad (8.31)$$

Для сферических частиц

$$S_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})}{9\eta}. \quad (8.32)$$

Константа седиментации зависит как от природы ДФ и ДСр, так и от размеров частиц ДФ, ее значение принято выражать в сведбергах ( $1 \text{ Сб} = 10^{-13} \text{ с}$ ). Так, например, для частиц  $\text{SiO}_2$  в воде ( $\rho_{\text{ДФ}} = 2,7 \text{ г/см}^3$ ,  $r = 10^{-5} \text{ м}$ )  $S_{\text{сед}} = 3,25 \cdot 10^{-5} \text{ с} = 325 \text{ МСб}$ .

Для ускорения процесса седиментацию частиц ультрамикрорегерогенных систем часто проводят не в гравитационном, а в центробежном поле (в центрифуге). В этом случае радиус частиц рассчитывают по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln x / x_0}{2\omega^2 t (\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})}}, \quad (8.33)$$

где  $x_0$ ,  $x$  – соответственно начальное и конечное (в момент времени  $t$ ) положение границы дисперсной системы в пробирке (отсчитывается от дна пробирки);  $\omega$  – круговая частота ( $\omega = 2\pi\nu$ , где  $\nu$  – число оборотов центрифуги в секунду);  $t$  – время центрифугирования.

### 8.5. Применение седиментационного анализа для определения размеров частиц дисперсной фазы

Принцип седиментационного анализа дисперсных систем состоит в измерении скорости оседания частиц дисперсной фазы, обычно в жидкой дисперсионной среде. По известной скорости оседания с помощью соответствующего набора уравнений рассчитывают размеры частиц. Метод позволяет также определить распределение частиц по размерам и найти их удельную поверхность. Седиментационный метод анализа в гравитационном поле используется для анализа микрогетерогенных и некоторых грубодисперсных систем (размеры частиц дисперсной фазы которых находятся в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  м).

Чтобы уравнение седиментации отдельной частицы было применимо для всей совокупности частиц, должно выполняться условие независимости движения каждой частицы. Это условие достигается в разбавленных системах; иногда в систему необходимо дополнительно вводить стабилизаторы, препятствующие слипанию частиц.

Дисперсные системы можно разделить на две группы: *монодисперсные* и *полидисперсные*. В первых размеры частиц дисперсной фазы (дисперсность) одинаковы и все частицы оседают с одинаковой скоростью. Найдя эту скорость в любой момент времени, можно легко определить размер частиц по формуле (8.30).

Если седиментацию изучают гравиметрически, измеряя массу осадка ( $m'$ ) на чашке весов в различные моменты времени ( $t'$ ) от начала седиментации, то, зная расстояние от чашки весов до уровня

жидкости в системе (путь седиментации) ( $h$ ) и общую массу частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды над чашкой весов ( $m_0$ ), радиус частиц можно рассчитать из выражения

$$r = \sqrt{\frac{9\eta hm'}{2gm_0(\rho_{ДФ} - \rho_{ДСр})t'}}, \quad (8.34)$$

используя массу осадка в любой момент времени  $t'$  (рис. 8.4).

В полидисперсных системах частицы имеют разные размеры (дисперсность) и оседают с различной скоростью. В основу дис-

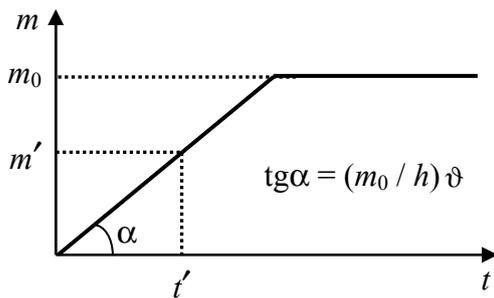


Рис. 8.4. Кривая седиментации для монодисперсной системы

персионного седиментационного анализа полидисперсных систем положено представление о том, что системы состоят из нескольких фракций, которые можно рассматривать как отдельные монодисперсные системы.

В случае седиментационного анализа полидисперсных систем вначале определяют время полного оседания частиц от-

дельных фракций, которое отвечает времени оседания частиц фракции с минимальным размером  $t_i$ :

$$t_i = \frac{9\eta h}{2gr_i^2(\rho_{ДФ} - \rho_{ДСр})}, \quad (8.35)$$

после чего графически или аналитически находят массу этой фракции в системе в целом ( $m_i$ ).

Математическую обработку седиментационной кривой проводят при помощи уравнения Одена:

$$m = m_i + \frac{dm}{dt}t, \quad (8.36)$$

где  $m$  — масса ДФ, осевшей к моменту времени  $t$ ;  $m_i$  — масса фракций частиц ДФ, полностью осевших к моменту времени  $t$ .

В уравнении Одена предполагается, что частицы отдельных фракций оседают независимо друг от друга. Пример анализа седиментационной кривой полидисперсной системы, разбитой на четыре фракции (с размерами частиц  $r > r_1$ ,  $r_1 > r > r_2$ ,  $r_2 > r > r_3$ ,

$r_3 > r > r_4$ ), представлен на рис. 8.5. Времена  $t_1, t_2, t_3, t_4$  соответствуют полному оседанию частиц фракций с частицами минимального радиуса  $r_1, r_2, r_3, r_4$  соответственно. Отдельные участки седиментационной кривой  $OA'B'C'D' - OA', A'B', B'C', C'D'$  – описываются уравнениями Одена соответственно в виде

$$m = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4)t, \quad (8.37)$$

$$m = m_1 + (k_2 + k_3 + k_4)t, \quad (8.38)$$

$$m = (m_1 + m_2) + (k_3 + k_4)t, \quad (8.39)$$

$$m = (m_1 + m_2 + m_3) + k_4t, \quad (8.40)$$

где  $m_i$  – масса фракции, полностью осевшей к моменту времени  $t_i$ ;  $k_i$  – скорость оседания этой фракции.

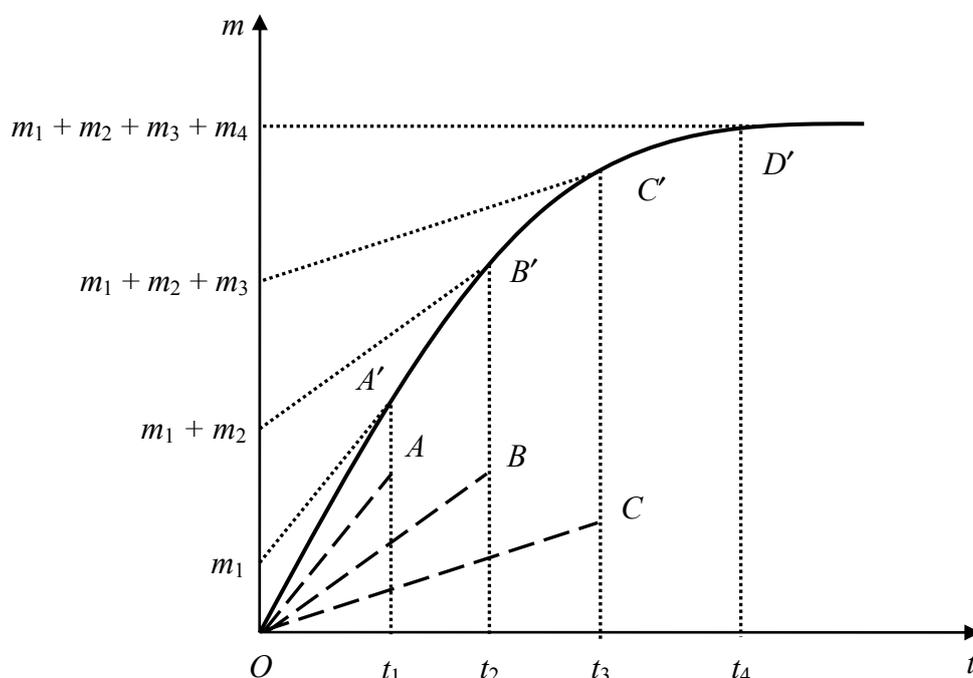


Рис. 8.5. Седиментационная кривая для полидисперсной системы, разбитой на четыре фракции частиц

Отрезки  $OA, OB, OC$  описывают оседание отдельных фракций; при этом чем меньше наклон прямой, тем меньше размер частиц в этой фракции. Закончив анализ системы, строят *дифференциальную* и *интегральную* кривые распределения частиц по размерам (рис. 8.6).

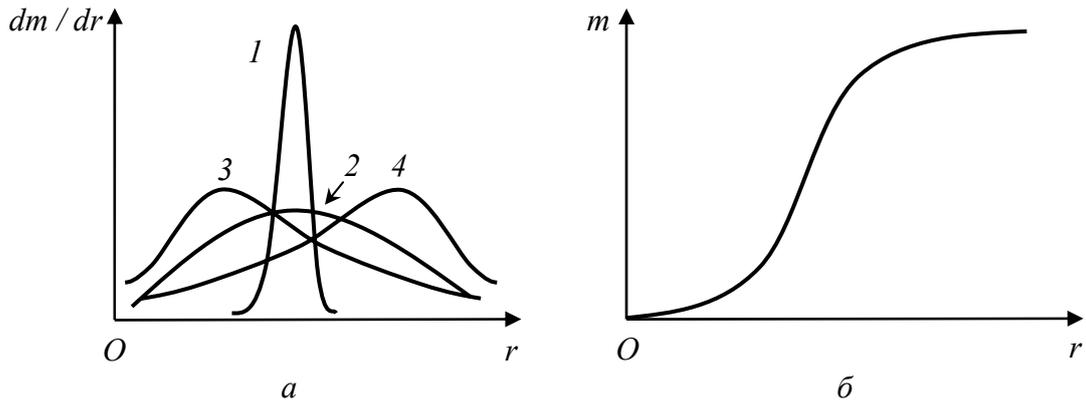


Рис. 8.6. Дифференциальные (а) и интегральная кривые (б) распределения частиц по размерам:

1 – система, приближающаяся к монодисперсной; 2 – наиболее полидисперсная система; 3, 4 – системы, содержащие преимущественно мелкие (максимум сдвинут влево) и крупные частицы (максимум сдвинут вправо)

При помощи кривых распределения можно определить дисперсность и степень полидисперсности системы, средние значения радиуса, объема и массы частиц дисперсной фазы, удельную поверхность системы и многие другие характеристики дисперсной системы. Средние значения параметров ДС определяют различными способами, находя среднечисловое значение

$$\bar{Y}_{c.ч} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i Y_i}{\sum_{i=1}^k n_i} = \sum_{i=1}^k X_{чi} Y_i, \quad (8.41)$$

среднеповерхностное значение

$$\bar{Y}_{c.п} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i x_i^2 Y_i}{\sum_{i=1}^k n_i x_i^2} = \sum_{i=1}^k X_{пi} Y_i, \quad (8.42)$$

среднеобъемное (среднемассовое) значение

$$\bar{Y}_{c.м} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i x_i^3 Y_i}{\sum_{i=1}^k n_i x_i^3} = \sum_{i=1}^k X_{ми} Y_i, \quad (8.43)$$

где  $Y$  – величина, среднее значение которой ( $\bar{Y}$ ) рассчитывается;  $n_i$  – число частиц в данной фракции;  $X_{ci}$ ,  $X_{pi}$ ,  $X_{mi}$  – соответственно численные, поверхностные и объемные (массовые) доли от общего числа частиц, их поверхности и объема (массы).

На практике полидисперсность систем чаще всего характеризуют отношением среднечисленного значения того или иного параметра системы к среднемассовому:

$$\Pi = \frac{\bar{Y}_{c.ч.}}{\bar{Y}_{c.м.}}. \quad (8.44)$$

Это соотношение для полидисперсной системы всегда меньше единицы, причем чем отношение меньше, тем больше полидисперсность системы (для монодисперсных систем отношение равно единице). Необходимо отметить, что различные методы определения размеров частиц могут давать различные значения среднего диаметра, поскольку принципы методов установления дисперсности могут быть основаны на свойствах, которые зависят от числа частиц, или от их поверхности, или от их объема (массы).

Очевидно, чем на большее число фракций будет разбита полидисперсная система, тем в большей степени эти фракции будут соответствовать монодисперсным системам и тем более корректным будет описание системы в целом.

## **8.6. Седиментационно-диффузионное равновесие**

Седиментации частиц в дисперсных системах должна, очевидно, противодействовать их диффузия. В общем случае мы должны учитывать наличие в системе двух потоков: седиментационного ( $I_{сед}$ ), в результате которого происходит постепенное разделение дисперсной системы на отдельные фазы (дисперсную фазу (ДФ) и дисперсионную среду (ДСр)), и диффузионного ( $I_{диф}$ ), приводящего к выравниванию концентрации частиц ДФ по всему объему дисперсионной среды:

$$I_{сед} = \frac{V(\rho_{ДФ} - \rho_{ДСр})g}{B}, \quad (8.45)$$

$$I_{\text{диф}} = -\frac{kT}{B} \frac{dv}{dh}, \quad (8.46)$$

где  $V$  – объем частицы;  $\rho_{\text{ДФ}}$ ,  $\rho_{\text{ДСр}}$  – плотности веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно;  $g$  – ускорение свободного падения;  $B$  – коэффициент трения;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $v$  – частичная концентрация;  $h$  – высота дисперсной системы.

В грубодисперсных (макрогетерогенных) системах  $I_{\text{сед}} > I_{\text{диф}}$ , поэтому для них характерна седиментация и не характерна диффузия; с течением времени все частицы дисперсной фазы таких систем концентрируются в одной области дисперсной системы, в результате чего рано или поздно происходит пространственное разделение фаз.

В ультрамикроретерогенных (высокодисперсных) системах  $I_{\text{сед}} < I_{\text{диф}}$ , поэтому для них не характерна седиментация и характерна диффузия; в таких системах за счет диффузии частицы ДФ равномерно распределяются по всему объему дисперсионной среды.

В микроретерогенных (и некоторых ультрамикроретерогенных) системах интенсивность седиментации и диффузии близки, вследствие чего с течением времени в таких системах происходит выравнивание диффузионного и седиментационного потоков  $I_{\text{сед}} = I_{\text{диф}}$ :

$$\frac{V(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})g}{B} = -\frac{kT}{B} \frac{dv}{dh}, \quad (8.47)$$

и устанавливается *седиментационно-диффузионное равновесие*, описываемое *гипсометрическим законом Лапласа*:

$$v_h = v_0 \exp\left(-\frac{V(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})gh}{kT}\right), \quad (8.48)$$

который показывает, как изменяется концентрация частиц в дисперсной системе в зависимости от расстояния от дна сосуда.

Гипсометрический закон Лапласа аналогичен *барометрической формуле Лапласа*, при помощи которой можно рассчитать, как зависит давление газа (например, атмосферное давление) от высоты над уровнем моря:

$$p_h = p_0 \exp\left(-\frac{V(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})gh}{kT}\right). \quad (8.49)$$

Как видно, концентрация частиц дисперсной фазы (как и давление газа) экспоненциально убывает при увеличении расстояния от дна дисперсной системы (от уровня моря). При этом для частиц золей наблюдается более резкая, чем для молекул газов зависимость концентрации от высоты. Для газов концентрация (давление) снижается вдвое на высоте  $\sim 5$  км, для растворов полимеров ( $M \approx 4000$  а. е. м.,  $\rho \approx 1,3$  г/см<sup>3</sup>) – на высоте  $\sim 20$  м, для золей золота ( $d \approx 2$  нм) – на высоте 2 м, для суспензий гуммигута ( $d \approx 230$  нм) – на расстоянии 30 мкм от дна сосуда.

Устойчивость дисперсных систем к осаждению (седиментационная устойчивость (СУ)) может обеспечиваться различными факторами. Мерой *кинетической седиментационной устойчивости* (КСУ) дисперсных систем к оседанию является величина, обратная *константе седиментации*:

$$КСУ = \frac{1}{S_{\text{сед}}} = \frac{B}{V(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})}. \quad (8.50)$$

Если частицы ДФ имеют сферическую форму, то КСУ такой дисперсной системы выражается следующим уравнением:

$$КСУ = \frac{9\eta}{2r^2(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})}. \quad (8.51)$$

Как видно из соотношения (8.51), КСУ дисперсной системы возрастает при увеличении вязкости дисперсионной среды, уменьшении размера частиц и разности между плотностями веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды.

*Термодинамическая седиментационная устойчивость* (ТСУ) дисперсных систем обусловлена статистическими законами диффузии и непосредственно связана с седиментационно-диффузионным равновесием. Мерой ТСУ является *гипсометрическая высота*, т. е. высота, на которой концентрация частиц дисперсной фазы снижается в  $e$  раз:

$$ТСУ = h_e = \frac{kT}{V(\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}})g}. \quad (8.52)$$

Как видно из уравнения (8.52), вязкость не влияет на ТСУ дисперсных систем, а повышение температуры способствует их устойчивости, поскольку при этом возрастает интенсивность теплового движения молекул дисперсионной среды.

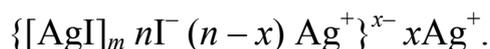
## Раздел 9

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

### 9.1. Формирование двойного электрического слоя

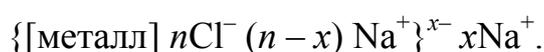
Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на межфазной поверхности, как и адсорбция, является результатом взаимодействия соприкасающихся фаз благодаря избыточной поверхностной энергии. Стремление гетерогенной системы к уменьшению  $G_S$  вызывает определенное ориентирование полярных молекул и ионов в поверхностном слое, вследствие чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака и равной величины.

Различают три возможных механизма формирования ДЭС, первым из которых является *поверхностная диссоциация* (ионизация) частиц дисперсной фазы. При внесении мелких частиц вещества в жидкость (например, в воду) поверхностный слой этого вещества начинает растворяться, причем интенсивнее в жидкость будут переходить те ионы, которые сильнее сольватируются этой жидкостью. Так, например, при растворении кристалликов AgI в воду переходят преимущественно катионы  $Ag^+$ , которые ввиду меньшего радиуса и большей поверхностной плотности заряда сильнее гидратируются, чем анионы  $I^-$ . В результате поверхность частиц заряжается отрицательно, в качестве потенциалопределяющих ионов (ПОИ) выступают анионы  $I^-$ , катионы  $Ag^+$  играют роль противоионов (ПИ), а строение структурной единицы образующегося гидрозоля имеет вид



Заряджение протяженной поверхности и формирование на ней ДЭС происходит таким же образом, как и образование коллоидных частиц неорганозолей.

Вторым механизмом формирования ДЭС является *адсорбция ионов*, причем в этом случае ДЭС может образовываться как в соответствии с правилом Фаянса – Панета (см. подразд. 6.2), так и при избирательной адсорбции в межфазном слое ионов электролитов, которые не входят в состав веществ, образующих контактирующие фазы (точнее, ионов, которые способны образовывать труднорастворимые соединения с ионами веществ, входящих в состав этих фаз). Если в водный раствор NaCl внести какой-либо металл, то на поверхности этого металла из раствора будут избирательно адсорбироваться анионы Cl<sup>-</sup>, выступая в качестве ПОИ; катионы Na<sup>+</sup> при этом являются противоионами, а строение ДЭС (в форме СЕГ) имеет вид



Если в растворе находятся ионогенные ПАВ, то на поверхности металлов адсорбируются преимущественно органические ионы, выступая в роли ПОИ, неорганические противоионы формируют ДЭС со стороны водной фазы, поскольку сильнее с ней взаимодействуют.

Если вещества, составляющие фазы системы, не способны обмениваться зарядами (т. е. не являются ни ионогенами, ни ионофорами), то ДЭС может образоваться вследствие ориентирования полярных молекул контактирующих фаз в результате их взаимодействия; в этом и заключается третий, *ориентационный*, механизм формирования ДЭС. Строение образующегося при этом ДЭС определяется *правилом Кёна*: из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая характеризуется более высоким значением диэлектрической проницаемости.

## 9.2. Модели строения двойного электрического слоя

Все электрические свойства межфазных поверхностей и явления, протекающие на них, обусловлены наличием ДЭС на границе раздела фаз. Количественные связи между параметрами двойного электрического слоя определяются его строением.

ДЭС, сформировавшийся на протяженной межфазной поверхности или на поверхности коллоидных частиц, состоит из двух обкладок: внутренней, которая образована *потенциалопределяющими*

ионами (ПОИ), адсорбировавшимися на поверхности *компактного агрегата* (КА), и внешней, состоящей из *противоионов* (ПИ) *адсорбционного* (АСПИ) и *диффузного слоев* (ДСПИ) (рис. 9.1, 9.2).



Рис. 9.1. Схема строения структурной единицы гидрозоля (СЕГ)

Компактный агрегат вместе с ПОИ (здесь – ионы  $Ag^+$ ) образуют *ядро коллоидной частицы* (КЧ), поверхность которого имеет потенциал  $\varphi_0$ , называемый *потенциалом поверхности*, или *поверхностным потенциалом*. В результате электростатического взаимодействия ядро притягивает из раствора противоионы, формирующие внешнюю обкладку ДЭС (здесь – ионы  $F^-$ ).

Согласно современной теории строения ДЭС (*теория Штерна*), слой ПИ состоит из двух частей: одна часть находится вблизи межфазной поверхности (ядра КЧ) и образует адсорбционный слой противоионов, а другая – диффузный слой противоионов. Толщина АСПИ ( $\delta$ ) равна диаметру гидратированного противоиона, а толщина ДСПИ ( $\lambda$ ) значительно больше и может в десятки и сотни раз превышать  $\delta$ . Такая структура слоя ПИ определяется действием двух факторов: электростатическим полем с потенциалом  $\varphi_0$ , стремящимся притянуть ПИ к поверхности частиц, и тепловым движением частиц, способствующим равномерному распределению ПИ по всему объему дисперсионной среды.

Ядро коллоидной частицы вместе с АСПИ образуют саму *коллоидную частицу*, а КЧ вместе с противоионами диффузного слоя представляют собой *структурную единицу гидрозоля* (СЕГ). Знак заряда КЧ совпадает со знаком заряда ПОИ и определяется как алгебраическая сумма зарядов ПОИ и АСПИ. СЕГ в целом электронейтральна: противоионы диффузного слоя компенсируют заряд коллоидной частицы.

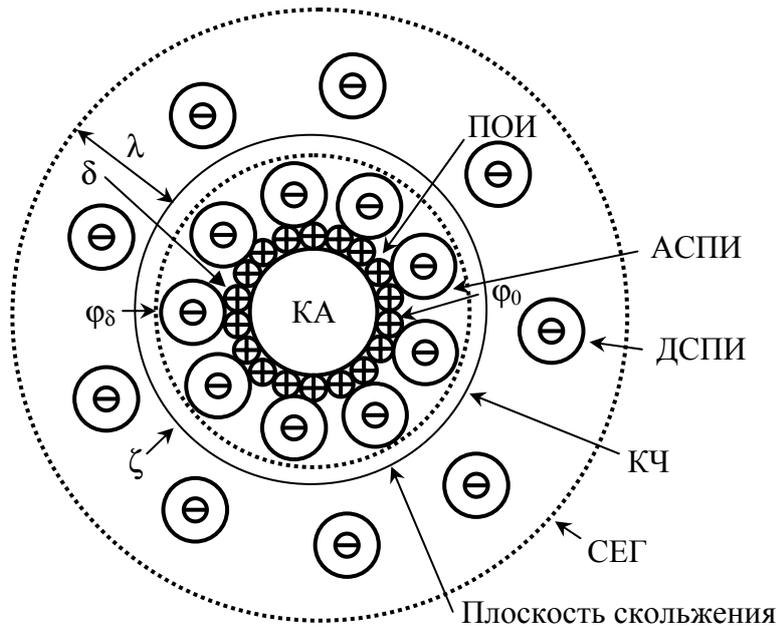


Рис. 9.2. Строение структурной единицы гидрозоля (СЕГ):

- ПОИ – потенциалопределяющие ионы;
- АСПИ – адсорбционный слой противоионов;
- ДСПИ – диффузный слой противоионов;
- КЧ – коллоидная частица;
- $\delta$  – толщина АСПИ;  $\lambda$  – толщина ДСПИ;
- $\varphi_0$  – потенциал на границе слоев ПОИ/АСПИ;
- $\varphi_\delta$  – потенциал на границе слоев АСПИ/ДСПИ;
- $\zeta$  – потенциал на плоскости скольжения

Поскольку противоионы в ДЭС располагаются неравномерно и по мере удаления от поверхности компактного агрегата их концентрация уменьшается, наблюдается падение потенциала от своего максимального значения на поверхности ядра коллоидной частицы ( $\varphi_0$ ) до некоторого значения, близкого к нулю. В пределах АСПИ уменьшение потенциала происходит сильно и прямолинейно, а в ДСПИ – слабо и экспоненциально (что объясняется характером распределения противоионов). Потенциал на границе адсорбционного и диффузного слоев ( $\varphi_\delta$ ) противоионов называют *потенциалом адсорбционного слоя*. Величина этого потенциала определяется зарядом коллоидной частицы и всегда меньше величины заряда поверхности:  $|\varphi_\delta| < |\varphi_0|$ .

При действии внешнего электрического поля (или под действием других факторов) на гидрозоль может происходить разрыв ДЭС по плоскости, которую называют *плоскостью скольжения*. Потенциал на ее границе называют *электрокинетическим*, или

$\zeta$ -потенциалом. Положение плоскости скольжения зависит от многих факторов, но часто совпадает с границей адсорбционного и диффузного слоев противоионов, и в этом случае величина  $\zeta$ -потенциала определяется зарядом коллоидной частицы и численно равна  $\varphi_\delta$  ( $\zeta \approx \varphi_\delta$ ).

Рассмотрим некоторые теории, описывающие строение ДЭС.

В **теории Гельмгольца – Перрена** учитывается электростатическое взаимодействие между потенциалопределяющими ионами и противоионами, однако пренебрегается наличием теплового движения ПИ. ДЭС рассматривается как плоский конденсатор, потенциал поверхности которого определяется выражением

$$\varphi_0 = \frac{q_s \delta}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (9.1)$$

где  $q_s$  – поверхностный заряд;  $\delta$  – толщина АСПИ;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость ДС;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Конденсатор состоит из двух слоев: внутреннего слоя ПОИ и внешнего адсорбционного слоя противоионов, толщина которого равна диаметру гидратированного противоиона ( $\delta$ ). Диффузный слой противоионов (ДСПИ) отсутствует. Потенциал линейно уменьшается в АСПИ до нуля ( $\varphi_\delta = 0$ ), а концентрации ПОИ и ПИ скачкообразно изменяются на границе АСПИ и раствора (рис. 9.3, а).

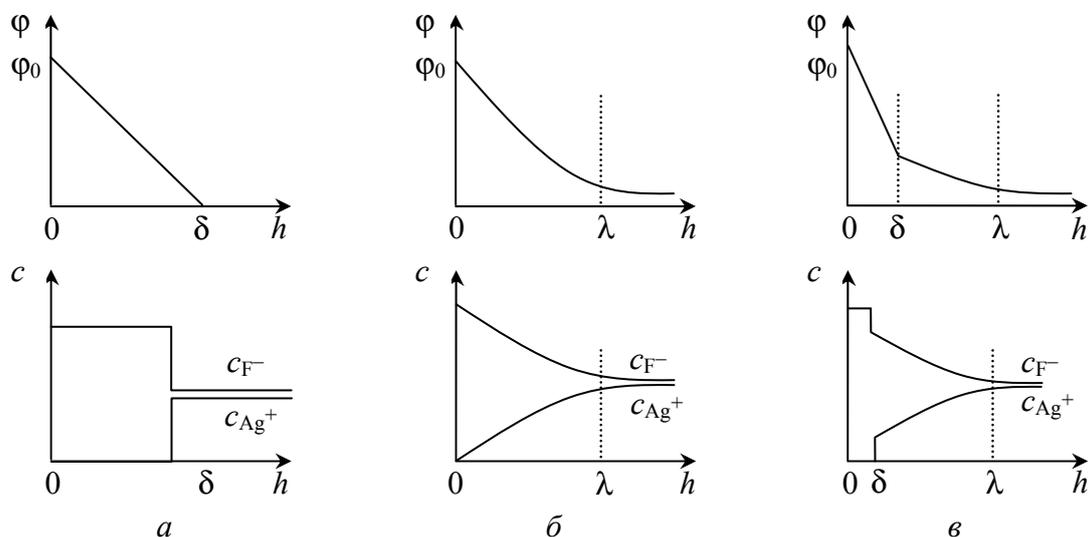
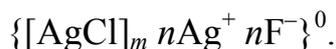


Рис. 9.3. Изменение потенциала и концентрации ионов в пределах СЕГ в соответствии с теориями Гельмгольца – Перрена (а), Гуи – Чэпмена (б) и Штерна (в):  $h$  – расстояние от поверхности ядра коллоидной частицы

Строение *золя Гельмгольца* можно изобразить следующим образом:



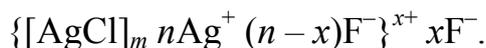
Теория Гельмгольца – Перрена удовлетворительно описывает строение ДЭС в концентрированных растворах электролитов (когда кулоновское взаимодействие между обкладками ДЭС преобладает над тепловым движением ионов и размыванием АСПИ можно пренебречь).

В *теории Гуи – Чэпмена* предполагается, что электростатическое (кулоновское) взаимодействие между ПОИ и ПИ полностью уравнивается тепловым движением ионов, вследствие чего АСПИ не образуется, и все противоионы располагаются в диффузном слое толщиной  $\lambda$ . Потенциал экспоненциально уменьшается в ДСПИ, а концентрации ПОИ и ПИ также экспоненциально изменяются в ДСПИ и на его границе становятся равными концентрациям ионов в объеме раствора (рис. 9.3, б). Строение *золя Гуи* изображается следующим образом:



Теория Гуи – Чэпмена удовлетворительно описывает строение ДЭС в разбавленных растворах электролитов или при высоких температурах (когда тепловое движение сильно выражено).

В *теории Штерна* (современной теории строения ДЭС, объединяющей теории Гельмгольца – Перрена и Гуи – Чэпмена) учитывается как сильное кулоновское взаимодействие между ПОИ и ПИ, так и тепловое движение ПИ, а также специфическая адсорбция противоионов под действием некулоновских (ван-дер-ваальсовых) сил. Вследствие этого в слое противоионов выделяют две части: внутреннюю (адсорбционный слой противоионов толщиной  $\delta$ ) и внешнюю (диффузный слой противоионов толщиной  $\lambda$ ). В АСПИ потенциал снижается линейно, а в ДСПИ – экспоненциально. Концентрации катионов и анионов скачкообразно уменьшаются на границе АСПИ и ДСПИ, а в ДСПИ экспоненциально приближаются к значениям, отвечающим концентрациям ионов в объеме раствора (рис. 9.3, в). *Золь Штерна* имеет следующее строение:



Теория Штерна выполняется во всем интервале концентраций электролитов, но оптимально описывает строение ДЭС в растворах электролитов средней концентрации (при невысоких температурах).

### 9.3. Прямые и обратные электрокинетические явления

Для дисперсных систем с заряженными частицами ДФ характерно наличие так называемых электрокинетических явлений. По причинно-следственной связи все электрокинетические явления делят на *прямые* и *обратные*.

К прямым электрокинетическим явлениям относят явления, при которых движение одной фазы дисперсной системы относительно другой происходит вследствие помещения системы в электрическое поле (вызвано разностью потенциалов в системе). Примерами прямых электрокинетических явлений выступают электрофорез и электроосмос.

К обратным электрокинетическим явлениям относят явления, при которых движение одной фазы дисперсной системы относительно другой вызывает возникновение в системе разности потенциалов (электрического поля). Примерами обратных электрокинетических явлений выступают потенциал течения и потенциал седиментации.

В соответствии с тем, что движется (дисперсная фаза или дисперсионная среда), парными явлениями выступают электрофорез и потенциал седиментации (в обоих явлениях происходит движение частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды), электроосмос и потенциал течения (в обоих явлениях наблюдается движение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы).

Под *электрофорезом* понимают явление перемещения заряженных частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля к одному из электродов. Электрофорез может происходить только в седиментационно устойчивых ультрамикрорегетерогенных или микрогетерогенных свободнодисперсных системах с жидкой или газообразной дисперсионной средой.

Электрофорез был открыт профессором Московского университета Ф. Ф. Рейссом в 1808 г. В своих опытах Рейсс погружал во влажную глину две стеклянные трубки, заполненные водой, и опускал в каждую из трубок по электроду. При наложении на электроды разности электрических потенциалов он наблюдал, как жидкость в трубке с положительно заряженным электродом мутнела, а в трубке с отрицательно заряженным электродом оставалась прозрачной (рис. 9.4).

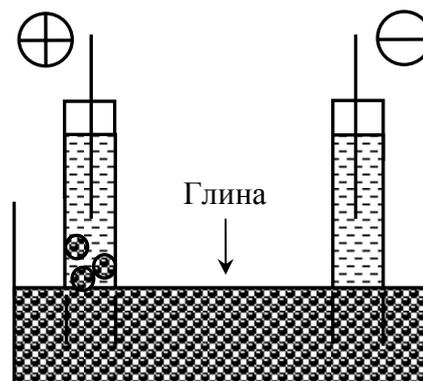


Рис. 9.4. Электрофорез

Таким образом, происходило перемещение частиц дисперсной фазы к положительно заряженному электроду. Появление мути в левой трубке можно объяснить следующим образом. Под действием внешнего электрического поля происходит разрыв ДЭС в структуре частиц дисперсной фазы по плоскости скольжения, вследствие чего отрицательно заряженные частицы глины приобретают способность двигаться к положительному электроду.

Зная линейную скорость движения коллоидных частиц ( $v$ ) в электрическом поле, величину электрокинетического потенциала можно рассчитать по уравнению Гельмгольца – Смолуховского:

$$\zeta = \frac{v\eta}{\epsilon\epsilon_0 H}, \quad (9.2)$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (воды);  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $H$  – градиент электрического потенциала (напряженность электрического поля).

Под **электроосмосом** понимают движение жидкой дисперсионной среды относительно твердой неподвижной дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля. Электроосмос был открыт Ф. Ф. Рейссом в 1808 г. одновременно с электрофорезом (при изучении электролиза воды). В одном из опытов Рейсс использовал U-образную трубку, которая была перегорожена в нижней части диафрагмой из кварцевого песка и заполнена обычной водой. При наложении на систему электрического поля он обнаружил перемещение жидкости в то колено трубки, в которое был помещен отрицательно заряженный электрод. Перемещение

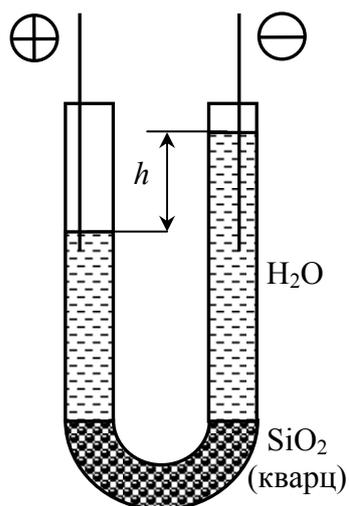


Рис. 9.5. Электроосмос

происходило до тех пор, пока в коленах трубки не устанавливалась постоянная разность уровней  $h$ , после чего дальнейшее поднятие уровня жидкости уже не наблюдалось. В контрольном опыте (без диафрагмы в средней части трубки) перемещения жидкости не происходило, из чего Рейсс сделал вывод о том, жидкость заряжается при контакте с частицами кварца ( $\text{SiO}_2$ ).

Явление электроосмоса можно объяснить тем, что под действием внешнего электрического поля подвижные гидратированные противоионы диффузной части ДЭС двигаются к противоположно заряженному электроду, увлекая за собой молекулы дисперсионной среды (воды). Движение заряженного слоя передается соседним слоям незаряженной жидкости, и за счет внутреннего трения возникает движение массы (объема) жидкости. При описании электроосмоса линейную скорость перемещения дисперсионной среды обычно заменяют объемной скоростью течения жидкости, которая достаточно легко определяется экспериментально.

Первое количественное описание явления электроосмоса было дано в 1852 г. Г. Видеманном, который нашел, что объемная скорость перемещения жидкости в пористом теле под действием электрического поля пропорциональна силе тока, протекающего через систему, а отношение объемной скорости к силе тока есть постоянная величина, не зависящая от площади сечения и толщины пористой диафрагмы. Расчет электрокинетического потенциала при определении его электроосмотическим методом проводят по уравнению Гельмгольца – Смолуховского, которое для явления электроосмоса имеет следующий вид:

$$\zeta = \frac{\eta \vartheta_{об}}{\epsilon \epsilon_0 I} \alpha, \quad (9.3)$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды;  $\vartheta_{об}$  – объемная скорость движения дисперсионной среды;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (воды);  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $I$  – сила тока;  $\alpha$  – удельная электропроводность дисперсионной среды.

Расчет электрокинетического потенциала по уравнению Гельмгольца – Смолуховского в методе электроосмоса, как и в методе электрофореза, дает неточные значения  $\zeta$ . Основная причина погрешности заключается в том, что в уравнение Гельмгольца – Смолуховского в действительности необходимо подставлять значения вязкости, электропроводности и диэлектрической проницаемости в области плоскости скольжения (т. е. там, где происходит разрыв ДЭС), а на практике, ввиду экспериментальных затруднений, вместо этих характеристик используют значения  $\eta$ ,  $\epsilon$  и  $\epsilon$  дисперсионной среды в целом (а иногда, при наиболее приближенных расчетах, подставляют значения для воды, не учитывая, что ее вязкость и диэлектрическая проницаемость, а в особенности электропроводность, заметно изменяются за счет наличия в дисперсионной среде заряженных частиц – ионов).

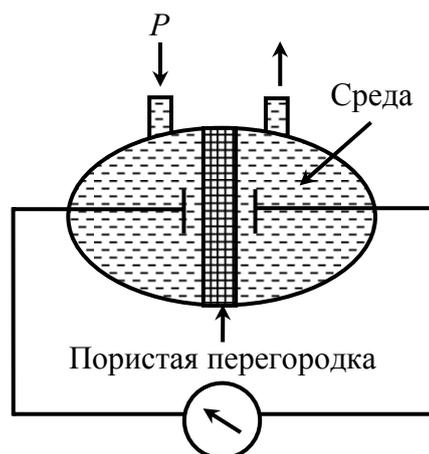


Рис. 9.6. Потенциал течения

Явление, обратное электроосмосу, было обнаружено в 1859 г. Г. Квинке, который установил, что при течении жидкости через пористое тело под действием внешнего давления в системе возникает разность потенциалов (рис. 9.6). Эта разность потенциалов возникала при течении воды и водных растворов различных веществ через пористые материалы различной природы (глина, песок, древесина, графит и др.). Обнаруженное Квинке явление получило название **потенциала течения** (или **потенциала (эффекта) Квинке**). Впоследствии было установлено, что величина потенциала течения не зависит от толщины и площади поперечного сечения диафрагмы и количества фильтруемой (протекающей через пористую диафрагму) жидкости, однако, как и при электроосмосе, пропорциональна объемной скорости жидкости.

Итак, **потенциал течения** – это разность потенциалов, возникающая при продавливании (при течении) дисперсионной среды через пористую перегородку под действием внешнего давления.

Появление потенциала течения обусловлено тем, что поток жидкости,двигающийся по капиллярам пористой перегородки под

действием внешнего давления ( $P$ ), увлекает за собой противоионы диффузной части ДЭС, слабо удерживаемые стенками капилляров. В результате движения ионов вдоль поверхности пор возникает поверхностный ток, а также разность потенциалов на концах диафрагмы ( $E_T$ ), которую можно экспериментально измерить.

Уравнение Гельмгольца – Смолуховского для расчета  $\zeta$ -потенциала при помощи потенциала течения ( $E_T$ ) имеет вид

$$\zeta = \frac{\eta E_T}{\epsilon \epsilon_0 P} \alpha, \quad (9.4)$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (воды);  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $P$  – приложенное давление;  $\alpha$  – удельная электропроводность дисперсионной среды.

В уравнение Гельмгольца – Смолуховского обычно подставляют вязкость и диэлектрическую проницаемость, характеризующие дисперсионную среду в целом. Вместе с тем в пределах двойного электрического слоя значения  $\eta$  и  $\epsilon$  могут значительно отличаться от справочных, характеризующих изотропную жидкость; это различие становится весьма ощутимым, если толщина ДЭС и радиус капилляров пористого тела, через которые осуществляется течение жидкости, становятся соизмеримыми. Поэтому применение потенциала течения для определения электрокинетического потенциала ограничено.

Учет потенциала течения на практике имеет большое значение, поскольку в одних случаях это позволяет значительно упростить и удешевить некоторые стадии технологических процессов (фильтрация жидкости пористыми фильтрами и др.), а в других – снизить риски возникновения неполадок, аварий и катастроф. Так, протекание полярной жидкости, в которой растворены электролиты, через пористую перегородку приводит к возникновению на этой перегородке разности потенциалов. Эту разность потенциалов в одних случаях можно использовать как сигнал системы, позволяющий контролировать технологический процесс, в других – как фактор, ускоряющий (или замедляющий) перекачку.

Явление, обратное электрофорезу, открыл и впервые изучил в 1878 г. Г. Дорн, который измерил разность потенциалов, возникающую при оседании частиц суспензии кварца в центробеж-

ном поле (рис. 9.7). Явление возникновения разности потенциалов при оседании частиц дисперсной фазы (в гравитационном или центробежном поле) получило название **потенциала оседания (седиментации)** (или **потенциала (эффекта) Дорна**).

При оседании частиц кварца гидратированные противоионы диффузной части ДЭС отстают от движущейся частицы вследствие действия сил трения между ними и молекулами воды.

В результате происходит разделение зарядов в системе, и возникает разность потенциалов. Подобный эффект наблюдается как в гравитационном поле, так и в поле центробежной силы при центрифугировании суспензий. В последнем случае этот эффект выражен значительно сильнее, поскольку в центрифугах можно достичь ускорений в десятки и сотни  $g$ .

Связь между потенциалом седиментации ( $E_{\text{сед}}$ ) и электрокинетическим потенциалом ( $\zeta$ ) частиц выражается *уравнением Гельмгольца – Смолуховского* в виде

$$\zeta = \frac{\eta E_{\text{сед}}}{\epsilon \epsilon_0 \phi (\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСР}}) g} \alpha, \quad (9.5)$$

где  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды (воды);  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\phi$  – объемная доля дисперсной фазы;  $\rho_{\text{ДФ}}$ ,  $\rho_{\text{ДСР}}$  – соответственно плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\alpha$  – удельная электропроводность дисперсионной среды.

Погрешности в определении  $\zeta$ -потенциала при помощи потенциала седиментации связаны с теми же причинами, что при определении электрокинетического потенциала другими способами: в уравнение Гельмгольца – Смолуховского приходится подставлять характеристики дисперсионной среды в целом (вязкость, диэлектрическую проницаемость и электропроводность), а не их значения на *плоскости скольжения* (в месте разрыва ДЭС).

Явления потенциала седиментации и потенциала течения наблюдаются на производствах, где осуществляется транспортировка

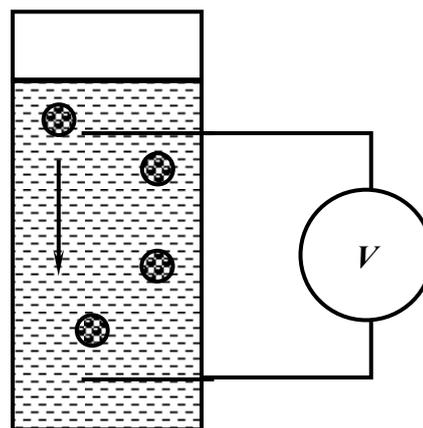


Рис. 9.7. Потенциал седиментации

жидкостей (перекачка технологических растворов, жидкого топлива), осаждение суспензий и эмульсий при разделении фаз. На концах трубопроводов и аппаратов могут возникать высокие разности потенциалов, способные стать причиной искровых разрядов, что может привести к пожарам или взрывам. Потенциал оседания удобно использовать для определения знака заряда частиц ДФ суспензий или эмульсий, так как фиксация разности потенциалов в слое жидкости представляет собой довольно простую для экспериментатора задачу. Учет потенциала седиментации при описании отдельных стадий технологических процессов позволяет в значительной степени облегчить контроль этих стадий.

#### **9.4. Макро- и микроэлектрофоретический методы определения электрокинетического потенциала**

Наиболее часто знак и величину электрокинетического потенциала определяют при помощи электрофореза. Различают *макро-* и *микроэлектрофоретический* методы определения  $\zeta$ -потенциала.

В *макроэлектрофорезе* за величину линейной скорости движения коллоидных частиц принимают скорость движения границы раздела фаз «золь – контактная жидкость». На рис. 9.8 показана схема прибора для проведения макроэлектрофореза. Прибор представляет собой U-образную трубку 1, оба колена которой проградуированы и наполовину заполнены контактной жидкостью, в качестве которой используют раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или другого электролита (концентрацию раствора подбирают таким образом, чтобы его ионная сила была близка к ионной силе исследуемого золя). В верхние отверстия трубки 1 вставлены электроды 2. Исследуемый золь заливают в резервуар 3, после чего при помощи крана 4 проводят заполнение электрофоретической трубки 1. При осторожно открытом кране 4 золь медленно переходит из резервуара 3 в нижнюю часть трубки 1, при этом уровень контактной жидкости в обоих коленах трубки повышается. Кран 4 закрывают при заполнении трубки золем приблизительно наполовину (линия *aa*). Затем на электроды 2 подают постоянное напряжение ( $E$ ) и засекают время начала опыта.

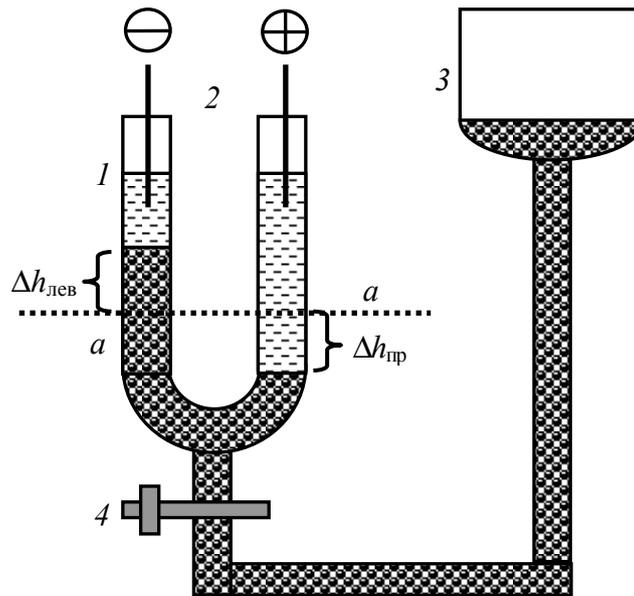


Рис. 9.8. Определение электрокинетического потенциала при помощи макроэлектрофореза: 1 – электрофоретическая трубка; 2 – электроды; 3 – резервуар с золем; 4 – кран

Под действием постоянного электрического поля граница раздела фаз «золь – контактная жидкость» (линия  $aa$ ) начинает перемещаться: в одном колене трубки 1 она поднимается, а в другом – опускается. Через некоторое время  $t$  источник тока отключают. Смещение границ раздела фаз «золь – контактная жидкость»  $\Delta h_{лев}$  и  $\Delta h_{пр}$  за время  $t$  определяют как разницу между положениями границ раздела фаз «золь – контактная жидкость» в каждом колене после окончания эксперимента и до него (линия  $aa$ ). Среднее смещение границы раздела фаз «золь – контактная жидкость» ( $\Delta h_{ср}$ ), линейную скорость движения частиц ( $\vartheta$ ) и напряженность электрического поля ( $H$ ) находят по следующим формулам:

$$\Delta h_{ср} = \frac{\Delta h_{лев} + \Delta h_{пр}}{2}, \quad (9.6)$$

$$\vartheta = \frac{\Delta h_{ср}}{t}, \quad (9.7)$$

$$H = \frac{E}{l}, \quad (9.8)$$

где  $l$  – расстояние между электродами, которое измеряют, учитывая форму U-образной трубки.

Далее, используя формулу (9.2), при помощи уравнения Гельмгольца – Смолуховского рассчитывают величину электрокинетического потенциала исследуемого гидрозоля. Знак  $\zeta$ -потенциала определяется тем, к какому электроду смещается граница раздела фаз «золь – контактная жидкость»: если к положительному, то коллоидные частицы заряжены отрицательно, и наоборот.

Поскольку любой гидрозоль представляет собой полидисперсную систему, размеры частиц которого и величина их заряда (и, как следствие,  $\zeta$ -потенциала) различны, то под действием внешнего электрического поля движение частиц ДФ гидрозоля будет происходить с различной скоростью. По причине этого передний фронт движения частиц ДФ будет размытым (и тем сильнее, чем больше время проведения электрофоретического эксперимента), а задний фронт, наоборот, уплотненным. Вследствие этого среднее смещение границы раздела фаз «золь – контактная жидкость» и, как результат, значение  $\zeta$ -потенциала (усредненное для всех частиц исследуемого гидрозоля), определяемое при помощи макроэлектрофореза, имеют довольно высокую погрешность.

В методе *микроэлектрофореза* золь помещают в расположенную горизонтально тонкую стеклянную (или кварцевую) трубку, в концах которой находятся электроды. После подачи на электроды постоянного напряжения ( $E$ ) при помощи микроскопа следят за перемещением отдельных частиц ДФ гидрозоля. Определив скорость движения частицы ДФ ( $v$ ) и напряженность электрического поля ( $H$ ), по уравнению Гельмгольца – Смолуховского (9.2) рассчитывают величину  $\zeta$ -потенциала исследуемой коллоидной частицы.

К достоинствам метода можно отнести быстроту, а также довольно высокую точность определения  $\zeta$ -потенциала. Вместе с тем, как упоминалось выше, величина электрокинетического потенциала отдельных коллоидных частиц гидрозоля может сильно различаться, поэтому для определения среднего значения  $\zeta$ -потенциала частиц исследуемого гидрозоля необходимо провести серию микроэлектрофоретических экспериментов, чтобы затем по найденным значениям  $\zeta$ -потенциалов отдельных коллоидных частиц установить величину, среднюю для исследуемой дисперсной системы.

# Раздел 10

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### 10.1. Общая характеристика оптических явлений в дисперсных системах

Дисперсные системы, состоящие из дисперсной фазы и дисперсионной среды, являются оптически неоднородными системами. Их оптические свойства обусловлены взаимодействием электромагнитного излучения, обладающего определенной энергией, с частицами дисперсной фазы и с молекулами (атомами, ионами) дисперсионной среды. Большое практическое значение имеет изучение взаимодействия дисперсных систем с электромагнитным излучением *видимой области спектра*, называемым *светом* (длина волны  $\lambda = 350\text{--}750\text{ нм}$ ).

При прохождении световой волны через дисперсную систему наблюдаются различные явления: *поглощение, рассеяние, отражение, преломление* света (рис. 10.1).

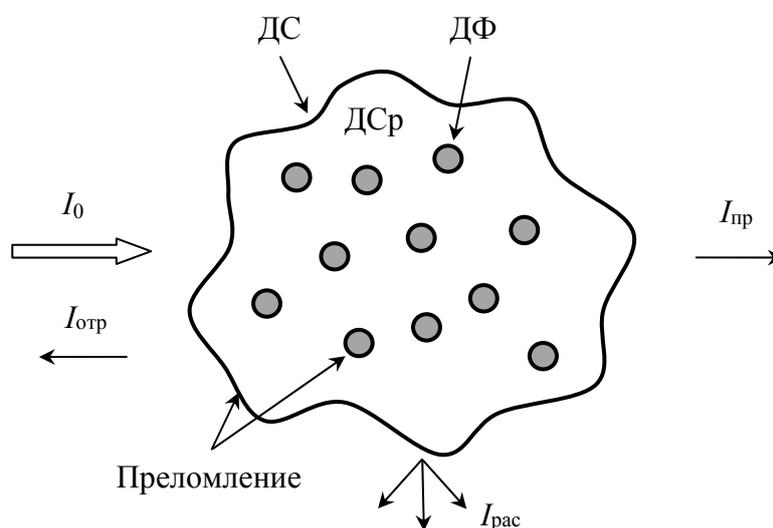


Рис. 10.1. Взаимодействие света с дисперсной системой:  
 $I_0$ ,  $I_{отр}$ ,  $I_{пр}$  и  $I_{рас}$  – интенсивности падающего, отраженного,  
прошедшего и рассеянного света соответственно

**Преломление** света происходит на границе дисперсной системы и окружающей ее среды, а также внутри ДС, на границе раздела фаз ДФ/ДСр (при условии различия показателей преломления ДФ и ДСр –  $n_{ДФ} \neq n_{ДСр}$ ).

В зависимости от соотношения между длиной волны падающего света ( $\lambda$ ) и диаметром частиц дисперсной фазы ( $d$ ) дисперсные системы можно разделить на две группы: системы, в которых  $d > \lambda$  (грубодисперсные и значительная часть микрогетерогенных систем), и системы, в которых  $d < \lambda$  (высокодисперсные и незначительная часть микрогетерогенных систем). В дисперсных системах с размерами частиц дисперсной фазы  $d > \lambda$  лучи света, попадая на поверхность частиц, **отражаются** под разными углами и выходят из системы в разных направлениях. В этом случае взаимодействие света с частицами дисперсной фазы подчиняется законам геометрической оптики.

**Поглощение** света определяется природой веществ, составляющих дисперсную систему, не зависит от размеров частиц дисперсной фазы. Поэтому поглощение света может происходить во всех дисперсных системах, независимо от размера частиц ДФ.

Наибольший интерес с точки зрения коллоидной науки представляют оптические свойства дисперсных систем с размерами частиц  $d < \lambda$ , для которых характерно **рассеяние** света.

Интенсивность света, прошедшего через дисперсную систему, зависит в общем случае от всех оптических явлений и определяется уравнением

$$I_{\text{пр}} = I_0 - I_{\text{рас}} - I_{\text{отр}} - I_{\text{погл}}, \quad (10.1)$$

где  $I_0$ ,  $I_{\text{рас}}$ ,  $I_{\text{отр}}$ ,  $I_{\text{погл}}$  – интенсивности света, падающего на систему, рассеянного, отраженного и поглощенного системой, соответственно.

Зависимость  $I_{\text{пр}}$  от толщины слоя дисперсной системы ( $l$ ), через который проходит свет, выражается формулой

$$I_{\text{пр}} = I_0 \exp(-k'l), \quad (10.2)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего на дисперсную систему светового потока;  $k'$  – экстинкция, или коэффициент ослабления светового потока, который определяется различными оптическими явлениями (рассеянием, поглощением и отражением света).

Количественными характеристиками, оценивающими ослабление интенсивности падающего светового потока, являются *оптическая плотность*

$$D = \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} \quad (10.3)$$

и коэффициент пропускания

$$T = \frac{I_{\text{пр}}}{I_0}, \quad (10.4)$$

которые связаны между собой соотношением

$$D = \lg \frac{1}{T} = -\lg T. \quad (10.5)$$

## 10.2. Рассеяние света. Уравнение Рэлея

При рассеянии света энергия падающего луча света, поглощаясь частицами дисперсной фазы, не переходит в тепловую, а снова испускается частицами ДФ в разных направлениях. Это обусловлено тем, что переменное электрическое поле световой волны возбуждает частицу дисперсной фазы, индуцируя в ней переменный дипольный момент за счет деформации электронного облака атомов вещества, вследствие чего частица становится источником собственного излучения.

Явление рассеяния света коллоидными системами подробно описано Д. Тиндалем в 1868 г. При пропускании светового потока через золь каждая частица дисперсной фазы рассеивает свет во всех направлениях. Если наблюдать за такой системой сбоку, то на темном фоне обнаруживается светящийся конус (конус Тиндаля). Явление светорассеяния можно наблюдать, например, в кинотеатре, когда в луче света видно сверкание частичек пыли в воздухе.

**Теория светорассеяния** была разработана английским физиком Д. Рэлеем для *разбавленных оптически неоднородных* ( $n_{\text{ДФ}} \neq n_{\text{ДСР}}$ ) дисперсных систем, содержащих *сферические, не поглощающие свет и не проводящие электрический ток* частицы, диаметр которых одинаков и составляет *меньше одной десятой* длины волны падающего света ( $d \leq 0,1\lambda$ ).

**Уравнение Рэлея** имеет вид

$$I_{\text{рас}} = \frac{24\pi^3 \nu V^2}{R^2 \lambda^4} \left( \frac{n_{\text{ДФ}}^2 - n_{\text{ДСр}}^2}{n_{\text{ДФ}}^2 + 2n_{\text{ДСр}}^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \Theta) I_0, \quad (10.6)$$

где  $I_{\text{рас}}$  – интенсивность света, который рассеивается единицей объема дисперсной системы;  $\nu$  – частичная концентрация, т. е. количество частиц дисперсной фазы в единице объема ДС;  $V$  – объем одной частицы;  $R$  – расстояние от дисперсной системы, на котором фиксируется величина  $I_{\text{рас}}$ ;  $\lambda$  – длина волны падающего света в дисперсионной среде ( $\lambda = \lambda_0 / n_{\text{ДСр}}$ , здесь  $\lambda_0$  – длина волны света, падающего на дисперсную систему);  $n_{\text{ДФ}}$  – показатель преломления дисперсной фазы;  $n_{\text{ДСр}}$  – показатель преломления дисперсионной среды;  $\Theta$  – угол, под которым наблюдается рассеяние света;  $I_0$  – интенсивность падающего от источника света.

Если рассматривать рассеяние света на единичном расстоянии от дисперсной системы под углом  $90^\circ$  по отношению к падающему свету (отметим, что при этом условии интенсивность светорассеяния минимальна, а свет полностью поляризован), то уравнение Рэлея принимает вид

$$I_{\text{рас}} = \frac{24\pi^3 \nu V^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_{\text{ДФ}}^2 - n_{\text{ДСр}}^2}{n_{\text{ДФ}}^2 + 2n_{\text{ДСр}}^2} \right)^2 I_0. \quad (10.7)$$

Из выражения (10.7) видно, что интенсивность света, рассеянного единицей объема дисперсной системы, тем больше, чем больше интенсивность падающего света, размер частиц (но  $d \leq 0,1\lambda$ ), разность между показателями преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды, частичная концентрация и чем меньше длина волны падающего света. Так, например, красный свет, характеризующийся наибольшей длиной волны в видимой области спектра, рассеивается слабее всего, вследствие чего аварийная автомобильная сигнализация, сигналы маяков, запрещающий сигнал светофора имеют красный цвет. Наименьшей длиной волны в видимой части спектра характеризуется синий свет, поэтому он рассеивается наиболее интенсивно, что и обуславливает, в частности, окраску атмосферы. При рассеянии света мелкими частицами дисперсной фазы ДС выглядит голубоватой

в рассеянном свете, красноватой – в проходящем и белой – в отраженном. При увеличении размеров частиц ДФ зависимость  $I_{\text{рас}}$  от длины волны падающего света ослабляется, и, если размеры частиц ДФ приближаются к длине волны, интенсивность рассеянного света становится обратно пропорциональной квадрату (а не четвертой степени) длины волны. Это объясняет тот факт, что при падающем естественном свете рассеянный свет от ДС с мелкими частицами ДФ имеет голубой оттенок, а от систем с крупными частицами – белый.

Интересно отметить, что в случае, когда  $n_{\text{ДФ}} \approx n_{\text{ДСр}}$ , явление светорассеяния в дисперсных системах отсутствует. Так, эмульсия глицерина в тетрахлорметане, стабилизированная олеатом натрия, практически прозрачна.

Дисперсные системы, частицы которых интенсивно рассеивают свет во всех направлениях, выглядят *мутными*, поэтому количественной характеристикой способности системы рассеивать свет является *мутность системы* ( $\tau$ ), которая показывает долю света, рассеянного частицами дисперсной фазы по отношению к интенсивности падающего на систему света:

$$\tau = \frac{I_{\text{рас}}}{I_0}. \quad (10.8)$$

Если свет, прошедший через дисперсную систему только рассеивается, а другие оптические явления отсутствуют, то в уравнении (10.2)  $k' = \tau$ , и оно имеет вид

$$I_{\text{пр}} = I_0 \exp(-\tau l). \quad (10.9)$$

Проведем некоторые преобразования:

$$\frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = \exp(\tau l),$$

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = \tau l,$$

$$2,303 \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = \tau l.$$

С учетом (10.3) величина  $\tau$  может быть рассчитана как

$$\tau = \frac{2,303D}{l}. \quad (10.10)$$

Подставив в уравнение Рэлея (10.7) последовательно формулы (10.8), (10.10), получим соотношения

$$\tau = \frac{24\pi^3 v V^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_{\text{ДФ}}^2 - n_{\text{ДСр}}^2}{n_{\text{ДФ}}^2 + 2n_{\text{ДСр}}^2} \right)^2, \quad (10.11)$$

$$D = \frac{24\pi^3 v V^2 l}{2,303 \lambda^4} \left( \frac{n_{\text{ДФ}}^2 - n_{\text{ДСр}}^2}{n_{\text{ДФ}}^2 + 2n_{\text{ДСр}}^2} \right)^2. \quad (10.12)$$

Если в двух последних уравнениях принять  $v, V, n_{\text{ДФ}}, n_{\text{ДСр}} = \text{const}$ , то их можно записать в упрощенном виде

$$\tau = \frac{\text{const}}{\lambda^4}, \quad (10.13)$$

$$D = \frac{\text{const}}{\lambda^4}. \quad (10.14)$$

Согласно уравнению Рэлея (формулы (10.6), (10.7), (10.11)–(10.14)), оптические характеристики (интенсивность рассеянного света, мутность, оптическая плотность) дисперсных систем с размерами частиц  $d \leq 0,1\lambda$  обратно пропорциональны длине волны в четвертой степени. Экспериментально было установлено, что с увеличением размера частиц зависимость (10.14) не соблюдается и имеет место соотношение

$$D = \frac{K}{\lambda^m}, \quad (10.15)$$

где  $m$  – показатель дисперсности системы ( $1 \leq m \leq 4$  для систем, размеры частиц ДФ которых находятся в пределах  $0,1\lambda \leq d \leq 0,3\lambda$ ).

Уравнение (10.15) называют *эмпирическим уравнением Геллера*. Дисперсные системы, для которых выполняются соотношения Рэлея и Геллера, иногда называют «белыми золями», поскольку эти ДС являются высокодисперсными и не поглощают свет в видимой области спектра.

### 10.3. Поглощение света дисперсными системами

Рассмотрим поглощение света дисперсными системами. *Поглощение света* окрашенными истинными растворами подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$I_{\text{пр}} = I_0 \exp(-kcl), \quad (10.16)$$

где  $k$  – молярный коэффициент поглощения света;  $c$  – молярная концентрация истинного раствора окрашенного вещества;  $l$  – толщина поглощающего слоя.

Многие дисперсные системы также имеют определенную окраску, что указывает на поглощение ими света в соответствующей области спектра. Когда *поглощение света* происходит в золе, то оно обязательно *сопровождается рассеянием* света. В этом случае уравнение (10.16) имеет аналогичный вид

$$I_{\text{пр}} = I_0 \exp(-k^* \nu l), \quad (10.17)$$

где  $\nu$  – частичная концентрация ДФ;  $k^*$  – константа, учитывающая ослабление светового потока в результате его поглощения ( $k$ ) и рассеяния дисперсной системой ( $\tau$ ):

$$k^* = \tau + k. \quad (10.18)$$

Особенно сильно поглощают свет металлические золи, причем большая часть поглощенной энергии превращается в теплоту. Установлено, что для золь металлов характерна селективность поглощения (способность поглощать свет определенных длин волн), зависящая от их дисперсности. С ростом дисперсности максимум поглощения сдвигается в область коротких длин волн.

Например, золи золота с радиусом частиц ДФ  $\sim 20$  нм поглощают свет зеленой части спектра ( $\sim 530$  нм) и имеют ярко-красную окраску, при радиусе частиц  $\sim 40$ – $50$  нм максимум поглощения приходится на желтую часть спектра ( $\sim 590$ – $600$  нм) и такой золь кажется синим. Очень высокодисперсный золь золота, поглощая свет видимой части спектра ( $440$ – $450$  нм), имеет желтую окраску, как и истинный раствор соли золота, например  $\text{AuCl}_3$ . Кривые поглощения света золь серы по мере увеличения дисперсности также постепенно приближаются к кривой поглощения

света молекулярных растворов серы. Все это подтверждает непрерывность некоторых свойств при переходе от дисперсных систем к истинным растворам.

Дисперсность влияет также на интенсивность окраски ДС, которая максимальна при средних размерах частиц ультрамикротерогенных систем ( $d \approx 10^{-8}$  м) и уменьшается как при снижении, так и при увеличении дисперсности. Например, наибольшая интенсивность окраски гидрозоля золота отвечает размерам частиц от 20 до 37 нм. Интересно, что золи с металлическими частицами ДФ характеризуются чрезвычайно высокой интенсивностью окраски, иногда в сотни раз превышающей интенсивность окраски некоторых неорганических и органических красителей.

Окраска многих минералов и драгоценных камней обусловлена наличием в них высокодисперсных частиц металлов и их оксидов. Например, прозрачным рубиновым стеклам окраску придают коллоидные частицы оксидов золота, железа. Нужно отметить, что практически всем краскам и эмалям цвета сообщаются дисперсными пигментами из оксидов и солей металлов (титана, олова, железа, меди, свинца и др.).

#### **10.4. Оптические методы анализа дисперсных систем**

Все оптические методы исследования ДС можно разбить на три группы: *микроскопические* (оптическая, электронная, атомно-силовая микроскопия, ультрамикроскопия и др.), *дифракционные* (рентгенография, нейтронография, электронография) и прочие, к которым можно отнести нефелометрию и турбидиметрию.

Объектами исследования в микроскопических методах являются отдельные частицы дисперсной фазы, размер, степень анизотропии и другие параметры которых могут быть непосредственно определены. Отдельно следует остановиться на *ультрамикроскопии*, которая отличается от обычной микроскопии тем, что исследуемый объект (дисперсная система) освещается сбоку мощным потоком света. Рассеянный частицами ДФ свет образует конусы Тиндаля, размеры которых во много раз больше размеров самих частиц, что и позволяет фиксировать светящиеся точки с помощью обычного

оптического микроскопа. Применение ультрамикроскопа позволяет наблюдать движение частиц, подсчитывать их число и определять размер частиц диаметром до 2–3 нм. Поскольку интенсивность рассеянного света намного ниже, чем падающего, то главным условием возможности наблюдения в микроскопе частиц является отсутствие распространения падающего света в направлении рассеянных лучей.

*Ультрамикроскоп* был сконструирован в 1903 г. австрийскими учеными Г. Зидентопфом и Р. Зигмонди, и с этих пор стало возможным исследовать высокодисперсные ( $d < 100$  нм) системы. Более удобным и автоматизированным прибором является *поточный ультрамикроскоп*, предложенный российскими учеными Б. В. Дерягиным и Г. Я. Власенко. В этом приборе золь протекает через специальную кювету в направлении оси микроскопа при боковом освещении. Проходя через освещенную зону, каждая частица ДФ дает вспышку (конус Тиндаля), которая регистрируется счетчиком. По различной яркости вспышек частицы можно разделить на фракции и построить кривые распределения по размерам.

Входящий во вторую группу *рентгенографический метод* исследования применяется для дисперсионного анализа твердых фаз. Метод основан на использовании явления дифракционного расширения интерференционных максимумов, образующихся при рассеянии рентгеновских лучей частицами высокодисперсных (ультрамикрогетерогенных) систем. В зависимости от степени упорядоченности просвечиваемых частиц различают два типа рассеяния рентгеновских лучей: *интерференционное* и *дифракционное*.

Методом интерференционного рассеяния определяют концентрацию кристалликов в дисперсных системах и их распределение по размерам, а также, в ряде случаев, форму кристалликов. Данный метод не применим к системам, частицы которых имеют аморфную структуру.

Дифракционное рассеяние рентгеновских лучей характерно для ультрамикрогетерогенных ДС с частицами аморфной структуры. Метод используется, если размеры исследуемых частиц ДФ сравнимы или больше длин волн рентгеновских лучей. Преимущество метода малоуглового рассеяния заключается в том, что он применим для изучения обширного класса высокодисперсных

систем независимо от структуры частиц дисперсной фазы. Определение функции распределения частиц по размерам при помощи данного метода экспериментально и теоретически более удобно, чем при помощи интерференционного рассеяния, поскольку учет влияния различных посторонних факторов при дифракционном рассеянии намного проще.

**Электроннография** широко используется для определения геометрической структуры молекул, пространственного расположения атомов, валентных углов, межатомных расстояний, электронной плотности между атомами и других структурных параметров. Такие исследования обычно проводят в газовой фазе ввиду малой проникающей способности пучка электронов в твердое тело. При помощи электроннографии можно исследовать строение поверхностных слоев и очень тонких пленок, твердых растворов, аморфных фаз и т. д.

В *нефелометрическом* и *турбидиметрическом* методах исследования определяют свойства не отдельных частиц дисперсной фазы, а их ансамбля, иначе говоря, дисперсной системы в целом.

**Турбидиметрическим методом** анализа называется метод, который основан на измерении интенсивности света, прошедшего через систему, при условии, что интенсивность падающего светового потока ослабляется в результате только его *рассеяния* дисперсной системой (т. е. поглощение и отражение света должны отсутствовать). В принципе, этот метод можно применять и для систем, имеющих окраску (поглощающих свет определенного интервала длин волн), но в ходе эксперимента необходимо использовать падающий на систему свет другого интервала длин волн (того, который не поглощается дисперсной системой). Таким образом, турбидиметрия является *косвенным методом* определения интенсивности света, рассеянного дисперсной системой:

$$I_{\text{рас}} = I_0 - I_{\text{пр}}. \quad (10.19)$$

Турбидиметрию применяют для определения размеров частиц дисперсных систем (*методы Рэля* и *Геллера*), для установления порогов коагуляции гидрозолей под действием электролитов-коагуляторов, для определения «защитного числа» полимеров и поверхностно-активных веществ по отношению к гидрозолем (стабилизирующее действие) и др.

Метод Рэлея используют при исследовании дисперсных систем, для которых, помимо прочих условий, выполняется соотношение  $d < \lambda$ .

По данному методу вычисление размеров частиц (объема ( $V$ ) и радиуса ( $r$ )) производят из уравнения Рэлея в виде (10.12), в которое вводят весовую концентрацию дисперсной фазы:

$$\omega = V \nu \rho_{\text{ДФ}}. \quad (10.20)$$

После преобразования уравнение (10.12) принимает вид

$$D = \frac{24\pi^3 \omega V l}{2,303 \rho_{\text{ДФ}} \lambda^4} \left( \frac{n_{\text{ДФ}}^2 - n_{\text{ДСр}}^2}{n_{\text{ДФ}}^2 + 2n_{\text{ДСр}}^2} \right)^2, \quad (10.21)$$

или с учетом того, что  $\lambda = \lambda_0 / n_{\text{ДСр}}$ ,

$$D = \frac{24\pi^3 \omega V l n_{\text{ДФ}}^4}{2,303 \rho_{\text{ДФ}} \lambda_0^4} \left( \frac{n_{\text{ДФ}}^2 - n_{\text{ДСр}}^2}{n_{\text{ДФ}}^2 + 2n_{\text{ДСр}}^2} \right)^2. \quad (10.22)$$

Из (10.22) можно выразить в явном виде и найти:

$$V = \frac{2,303 D \rho_{\text{ДФ}} \lambda_0^4}{24\pi^3 \omega l n_{\text{ДФ}}^4} \left( \frac{n_{\text{ДФ}}^2 + 2n_{\text{ДСр}}^2}{n_{\text{ДФ}}^2 - n_{\text{ДСр}}^2} \right)^2. \quad (10.23)$$

Если принять, что частицы дисперсной фазы имеют сферическую форму, то можно рассчитать их средний радиус:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}. \quad (10.24)$$

Метод Рэлея можно использовать и как сравнительный. Из уравнения Рэлея следует, что для двух дисперсных систем, состоящих из ДФ и ДСр одинаковой природы (т. е.  $\rho_{\text{ДФ},1} = \rho_{\text{ДФ},2}$ ,  $n_{\text{ДФ},1} = n_{\text{ДФ},2}$ ,  $n_{\text{ДСр},1} = n_{\text{ДСр},2}$ ) и облучаемых светом одной и той же длины волны, выполняется соотношение

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{V_1^2 \nu_1}{V_2^2 \nu_2} = \frac{V_1 \omega_1}{V_2 \omega_2}. \quad (10.25)$$

Таким образом, отношение оптических плотностей двух ДС с частицами одинаковых размеров равно отношению их частичных (весовых) концентраций:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2}. \quad (10.26)$$

Если две ДС имеют одинаковые весовые концентрации, то их оптические плотности относятся как объемы частиц ДФ (или кубы радиусов частиц ДФ):

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3}, \quad (10.27)$$

а если одинаковые частичные концентрации, то – как квадраты размеров частиц ДФ (или шестых степеней их радиусов):

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{V_1^2}{V_2^2} = \frac{r_1^6}{r_2^6}. \quad (10.28)$$

Для описания светорассеяния дисперсными системами, размер частиц ДФ которых больше одной десятой длины волны падающего на них света (точнее, при  $0,1\lambda \leq d \leq 0,3\lambda$ ), применяют метод Геллера. Этот метод основан на экспериментальном определении характеристики дисперсности  $m$ . Для этого уравнение Геллера (10.15) приводят к линейному виду путем логарифмирования:

$$\lg D = \lg K - m \lg \lambda \quad (10.29)$$

и строят график зависимости  $\lg D = f(\lg \lambda)$ , из которой графически (рис. 10.2) или аналитически определяют параметр  $m$ , после чего, используя данные таблицы, строят кривую Геллера (зависимость  $m = f(d)$ ) и находят по ней диаметр частиц дисперсной фазы.

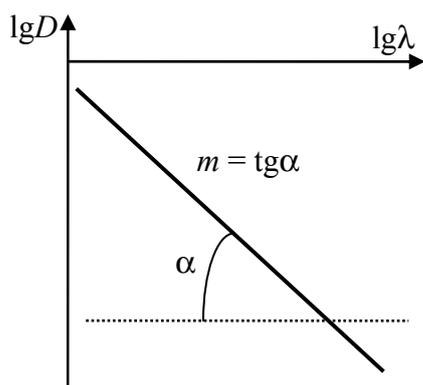


Рис. 10.2. Определение параметра дисперсности  $m$  из зависимости  $\lg D = f(\lg \lambda)$

Преимущество турбидиметрического метода состоит в простоте методики измерений. В качестве турбидиметра – прибора для проведения турбидиметрических измерений – можно использовать широко распространенные фотоэлектроколориметры, предназначенные для определения оптической плотности окрашенных молекулярных растворов.

Точность турбидиметрического метода небольшая, поскольку интенсивность светорассеяния (относительно

малая величина) определяется по разности двух больших значений интенсивностей падающего и прошедшего света. Вследствие этого применение метода ограничено золями, характеризующимися сравнительно высокими значениями мутности.

**Зависимость параметра дисперсности  $m$   
от размера частиц дисперсной фазы**

|          |       |       |       |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $m$      | 3,92  | 3,64  | 3,54  | 3,30  | 3,23  | 3,04  |
| $d$ , нм | 77,0  | 88,0  | 95,0  | 106,7 | 111,0 | 119,0 |
| $m$      | 2,82  | 2,72  | 2,66  | 2,45  | 2,36  | 2,14  |
| $d$ , нм | 132,0 | 139,0 | 143,0 | 158,0 | 167,0 | 189,0 |

**Нефелометрический метод** основан на непосредственном измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой. Более высокая чувствительность и точность этого метода по сравнению с турбидиметрическим позволяют определять не только концентрацию и размеры частиц ДФ в гидрозолях, но и форму частиц, межчастичные взаимодействия, а также другие свойства дисперсных систем. В основу нефелометрии положено уравнение Рэлея.

При нефелометрии обычно используют стандартные золи (или градуировочные коллоидные растворы), с помощью которых легко можно определить размер частиц и концентрацию частиц дисперсной фазы в исследуемом золе (при постоянной длине волны падающего света):

$$\frac{I_{\text{рас,1}}}{I_{\text{рас,2}}} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} \quad (\omega = \text{const}), \quad (10.30)$$

$$\frac{I_{\text{рас,1}}}{I_{\text{рас,2}}} = \frac{v_1}{v_2} \quad (V = \text{const}). \quad (10.31)$$

Нефелометрию широко применяют для определения молекулярных масс макромолекул. В основе таких измерений лежит уравнение Рэлея, представленное в виде

$$\tau = \frac{\text{const } \omega m}{\lambda^4 \rho} = \frac{\text{const } \omega M}{\lambda^4 \rho N_A}, \quad (10.32)$$

где  $m$  – масса макромолекулы;  $\rho$  – плотность полимера;  $M$  – молекулярная масса полимера;  $N_A$  – число Авогадро.

# Раздел 11

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Свойства дисперсных систем зависят от концентрации частиц дисперсной фазы, при высокой концентрации которых взаимодействие между ними усиливается и образуются структуры, придающие системам прочность. При этом дисперсные системы приобретают способность сопротивляться разрушению под действием внешней нагрузки, хотя при определенных условиях такие структурированные системы могут течь.

Закономерности структурообразования, совокупность механических и реологических свойств (вязкость, упругость, пластичность, прочность) представляют собой *структурно-механические свойства* дисперсных систем. Эти свойства изучает *физико-химическая механика* – пограничная область науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах, возникшая на стыке физической химии, физики твердого тела и механики материалов; основателем физико-химической механики является крупный российский ученый П. А. Ребиндер. Различают структурно-механические свойства *упруговязкопластических тел* (асфальт, битум, тесто) и *сыпучих материалов* (цемент, крупа, мука).

### 11.1. Основные понятия реологии. Идеальные реологические элементы

**Реология** – наука о деформациях и течении материальных систем. Под **деформацией** понимают относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность.

Различают *упругую* и *остаточную деформации*. При упругой деформации структура тел полностью восстанавливается после снятия нагрузки (напряжения); остаточная деформация необратима, после снятия нагрузки в системе остаются изменения. Если при остаточной деформации не происходит разрушения тела, то

деформация называется *пластической*. Среди упругих деформаций различают *объемные (растяжения или сжатия)*, *сдвиговые* и *деформации кручения*. Упругие деформации характеризуются относительными (безразмерными) величинами. Так, в частности, при одномерном деформировании растяжение ( $\gamma$ ) выражается через относительное удлинение:

$$\gamma = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0}, \quad (11.1)$$

где  $\Delta l$  – относительное удлинение;  $l_0, l$  – длина тела соответственно до и после растяжения.

Деформация сдвига определяется относительным сдвигом под действием напряжения  $p$  (рис. 11.1):

$$\gamma = \frac{y}{x} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{dy}{dx}, \quad (11.2)$$

где  $y$  – смещение верхнего слоя;  $x$  – высота, на протяжении которой происходит смещение.

Жидкости и газы деформируются при наложении минимальной нагрузки и текут под действием разности давлений. *Течение* представляет собой один из видов деформации, при котором величина деформации непрерывно возрастает под действием постоянной нагрузки. Газы при течении сжимаются, в отличие от жидкостей, плотность которых остается практически постоянной.

Вызывающее деформацию тела напряжение определяют как отношение силы к площади, на которую она действует. Действующую силу можно разложить на две компоненты: *нормальную*, которая направлена перпендикулярно к поверхности тела, и *тангенциальную (касательную)*, направленную по касательной к этой поверхности. В соответствии с этим различают *нормальные* и *тангенциальные напряжения*, которым отвечают два основных вида деформации: *растяжение (сжатие)* и *сдвиг*. Остальные виды деформаций можно представить при помощи различных комбинаций этих деформаций. Напряжение измеряют в паскалях.

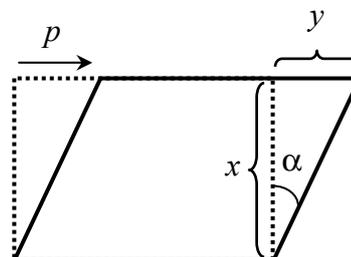


Рис. 11.1. Схематическое изображение деформации сдвига

Соответствие вида деформации виду напряжения отражает **первая аксиома реологии**: при всестороннем (изотропном) сжатии все материальные системы ведут себя одинаково – как идеально упругие тела. В самых различных по своей природе телах (металлах, смолах, жидкостях, газах) изотропное сжатие вызывает только упругую деформацию, при которой уменьшаются размеры системы и при сохранении формы системы увеличивается ее плотность. После снятия нагрузки все параметры системы принимают первоначальные значения. Таким образом, изотропное сжатие не позволяет выявить качественные различия в структуре тел.

Согласно **второй аксиоме реологии**, любая материальная система обладает всеми реологическими свойствами, основными из которых являются *упругость*, *пластичность*, *вязкость* и *прочность*. Отмеченные свойства проявляются при сдвиговой деформации, которая считается наиболее важной при реологических исследованиях.

Под упругостью понимают способность тел восстанавливать первоначальные размеры после снятия нагрузки, под вязкостью – способность жидкости сопротивляться движению (течению). Пластичность представляет собой свойство тел развивать необратимые истинно остаточные деформации. Под прочностью понимают свойство тел сопротивляться приложенной нагрузке.

В реологии механические свойства материалов представляют в виде реологических моделей, в основу которых положены три основных идеальных закона, связывающих напряжение с деформацией. Этим законам соответствуют три элементарные модели (реологические элементы) идеализированных материалов, отвечающих основным реологическим характеристикам (упругости, пластичности, вязкости): *идеально упругое тело* (ИУТ) *Гука*, *идеально вязкое тело* (ИВТ) *Ньютона* (ньютоновская жидкость) и *идеально пластическое тело* (ИПТ) *Сен-Венана – Кулона*.

Идеально упругое тело Гука представляют в виде спиральной пружины (рис. 11.2, а). В соответствии с *законом Гука* деформация в упругом теле пропорциональна напряжению сдвига ( $p$ ):

$$\gamma = \frac{p}{E}, \quad (11.3)$$

где  $E$  – коэффициент пропорциональности, представляющий собой модуль Юнга.

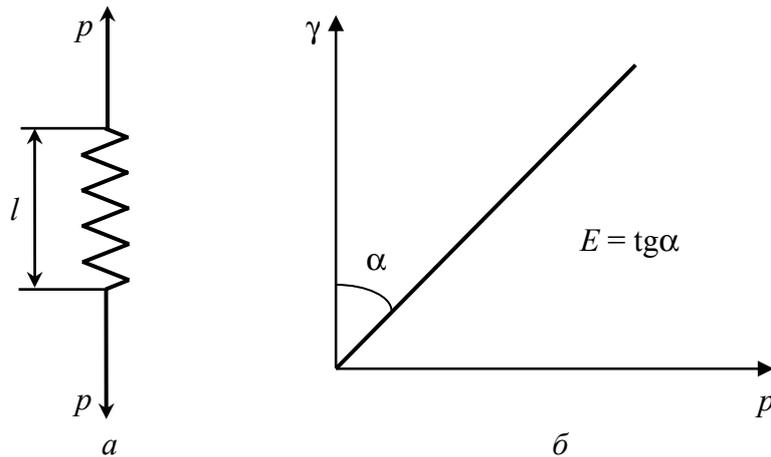


Рис. 11.2. Модель идеально упругого тела Гука (а) и зависимость деформации этого тела от напряжения (б)

Модуль Юнга – характеристика материала, количественно отражающая его упругие свойства (жесткость). Как и напряжение, модуль Юнга измеряется в паскалях; определяют  $E$  по тангенсу угла наклона зависимости  $\gamma = f(p)$  (рис. 11.2, б).

Для молекулярных кристаллов модуль Юнга составляет  $\sim 10^9$  Па, для металлов и ковалентных кристаллов –  $10^{11}$  Па и более. После снятия нагрузки идеально упругое тело Гука мгновенно переходит в первоначальное состояние. Принимают, что этот переход в телах происходит со скоростью, которая не меньше скорости распространения звука в них.

Идеально вязкое тело Ньютона представляют в виде поршня с отверстиями, помещенного в цилиндр с жидкостью (рис. 11.3, а). Идеально вязкая жидкость течет в соответствии с законом Ньютона, согласно которому напряжение сдвига при ламинарном течении жидкости с вязкостью  $\eta$  пропорционально градиенту ее скорости:

$$p = \eta \frac{d\vartheta}{dx}. \quad (11.4)$$

При плоскопараллельном движении двух слоев жидкости происходит сдвиг одного слоя относительно другого. Обозначив скорость течения жидкости как  $dy / dt$  и учтя, что координата  $x$  и время  $t$  являются независимыми переменными, получим:

$$\frac{d\vartheta}{dx} = \frac{d^2y}{dxdt} = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}, \quad (11.5)$$

где  $\dot{\gamma} = d\gamma / dt$  – скорость деформации сдвига.

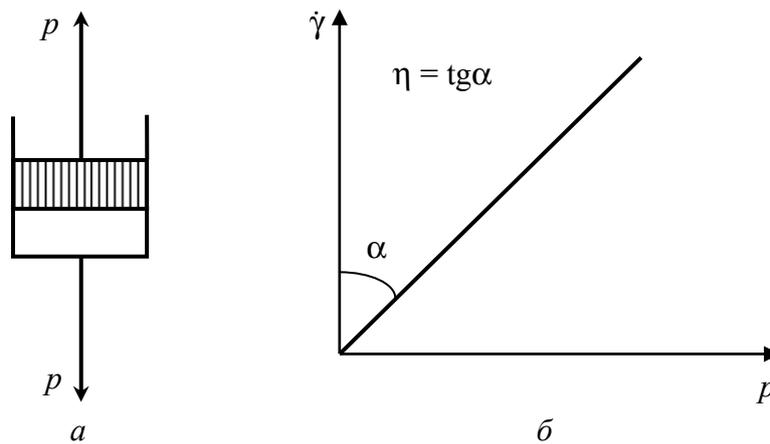


Рис. 11.3. Модель идеальной вязкой жидкости Ньютона (а) и зависимость скорости деформации этой жидкости от напряжения (б)

Таким образом, закон Ньютона можно сформулировать так: напряжение сдвига пропорционально скорости деформации

$$p = \eta \dot{\gamma}. \quad (11.6)$$

Реологические свойства ИВЖ идеально характеризуются ее вязкостью ( $\eta$ ), которая может быть определена по тангенсу угла наклона зависимости  $\dot{\gamma} = f(p)$  (рис. 11.3, б). Величину, обратную вязкости, называют *текучестью*. В то время, как вязкость характеризует сопротивление жидкости движению, текучесть описывает подвижность жидкости. Вязкость измеряется в паскалях в секунду ( $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ П (пуаз)}$ ) и составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$  для газов,  $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$  для воды при 293 К,  $1-10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$  для высоковязких жидкостей, а для твердых тел она может достигать  $10^{15}-10^{20} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

Величина деформации жидкости зависит от времени действия напряжения:

$$\gamma = \frac{p}{\eta} t, \quad (11.7)$$

т. е. деформация при постоянном напряжении пропорциональна времени действия этого напряжения. Идеальные (ньютоновские) жидкости способны течь (деформироваться) под действием очень малых внешних нагрузок до тех пор, пока эти нагрузки действуют.

Моделью идеально пластического тела Сен-Венана – Кулона является находящееся на плоскости твердое тело, при движении которого трение постоянно и не зависит от нормальной (т. е. перпендикулярной поверхности) силы (рис. 11.4, а).

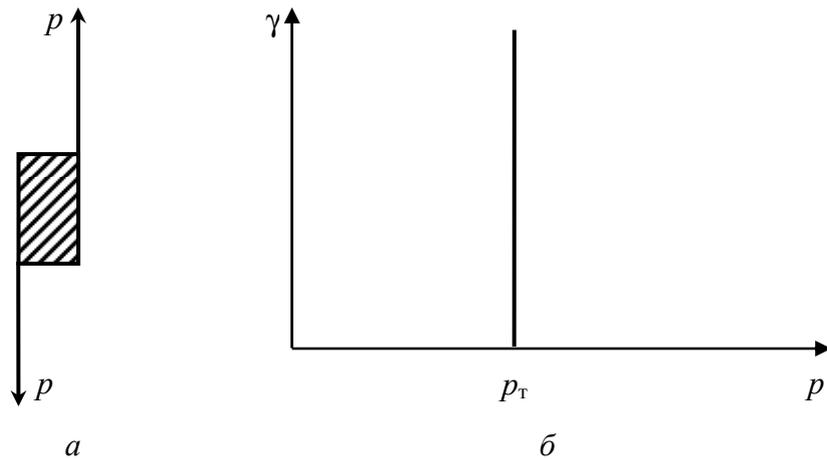


Рис. 11.4. Модель идеально пластического тела Сен-Венана – Кулона (а) и зависимость деформации этого тела от напряжения (б)

В основу модели положен закон внешнего (сухого) трения, согласно которому деформация отсутствует, если напряжение сдвига меньше некоторой величины  $p_t$ , называемой пределом текучести, т. е. при  $p < p_t$

$$\gamma = 0 \text{ и } \dot{\gamma} = 0. \quad (11.8)$$

Если напряжение достигает предела текучести, то развиваемая деформация не имеет предела, и течение происходит с любой скоростью, т. е. при  $p = p_t$

$$\gamma > 0 \text{ и } \dot{\gamma} > 0. \quad (11.9)$$

Эта зависимость представлена на рис. 11.4, б. Как видно, к элементу сухого трения (идеально пластическому телу) не может быть приложено напряжение, превышающее  $p_t$ . Величина  $p_t$  является характеристикой прочности структуры тела. При условии  $p = p_t$  структура ИПТ разрушается, после чего сопротивление напряжению полностью отсутствует.

Сравнивая идеальные элементы, можно заметить, что энергия, затраченная на деформацию ИУТ, возвращается после снятия действия напряжения (при разгрузке), а при деформации ИВТ и ИПТ превращается в теплоту. Таким образом, тело Гука можно отнести к *консервативным системам* (сохраняющим энергию), а тела Ньютона и Сен-Венана – Кулона – к *диссипативным* (теряющим, рассеивающим энергию).

## 11.2. Модели реологических свойств реальных тел

Реологические свойства различных реальных тел можно моделировать при помощи рассмотренных идеальных моделей. Сложные модели состоят из нескольких идеальных, соединенных между собой последовательно или параллельно. При последовательном соединении элементов полная нагрузка ( $p$ ) приходится на каждый элемент, а полная деформация ( $\gamma$ ) или ее скорость ( $\dot{\gamma}$ ) складываются из деформаций и скоростей деформации составляющих элементов:

$$p = p_1 = p_2 = \dots = p_n, \quad (11.10)$$

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n, \quad (11.11)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 + \dot{\gamma}_2 + \dots + \dot{\gamma}_n. \quad (11.12)$$

При параллельном соединении деформации ( $\gamma$ ) и их скорости ( $\dot{\gamma}$ ) одинаковы для всех элементов, а полная нагрузка складывается из нагрузок отдельных элементов:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n, \quad (11.13)$$

$$\gamma = \gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_n, \quad (11.14)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 = \dot{\gamma}_2 = \dots = \dot{\gamma}_n. \quad (11.15)$$

При помощи правил (11.10)–(11.15) довольно просто моделировать реологические свойства реальных тел, для расширения возможностей количественного описания которых используют несколько составных идеальных моделей, наиболее важные из которых будут рассмотрены ниже.

Между реологическими свойствами реальных жидкостей и твердых тел нет принципиального различия, поскольку и те, и другие представляют собой конденсированные фазы, характеризующиеся высокой плотностью упаковки атомов (ионов, молекул) и малой сжимаемостью. Еще Максвеллом было дано представление о механических свойствах тел как о непрерывном ряде переходов между идеальными жидкостью и твердым телом. Механические свойства были смоделированы при помощи последовательно соединенных элементов Гука и Ньютона (рис. 11.5, *a*) в модели, получившей позднее название *модели Максвелла*, или *Шведова – Максвелла*. В этой модели

$$p = p_{\Gamma} = p_{\text{H}}, \quad (11.16)$$

$$\gamma = \gamma_{\Gamma} + \gamma_{\text{H}}, \quad (11.17)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_{\Gamma}}{dt} + \frac{d\gamma_{\text{H}}}{dt}. \quad (11.18)$$

Подставив выражения деформаций из соотношений (11.3), (11.7), получим формулы

$$\gamma = \frac{p}{E} + \frac{p}{\eta} t = p \left( \frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} \right), \quad (11.19)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{E} \frac{dp}{dt} + \frac{p}{\eta}, \quad (11.20)$$

которые представляют собой математическое выражение модели Максвелла – Шведова (модели упруговязкого тела (УВТ), или упруговязкой жидкости (УВЖ)).

Зависимость деформации от времени представлена на рис. 11.5, б. Приложение к системе постоянного напряжения приводит вначале к упругой деформации ( $\gamma_{\text{уп}}$ ), а затем к равномерному растяжению всей системы, определяемому вязким сопротивлением. После снятия напряжения происходит частичное возвращение системы к исходному состоянию с сохранением остаточной пластической деформации ( $\gamma_{\text{пл}}$ ).

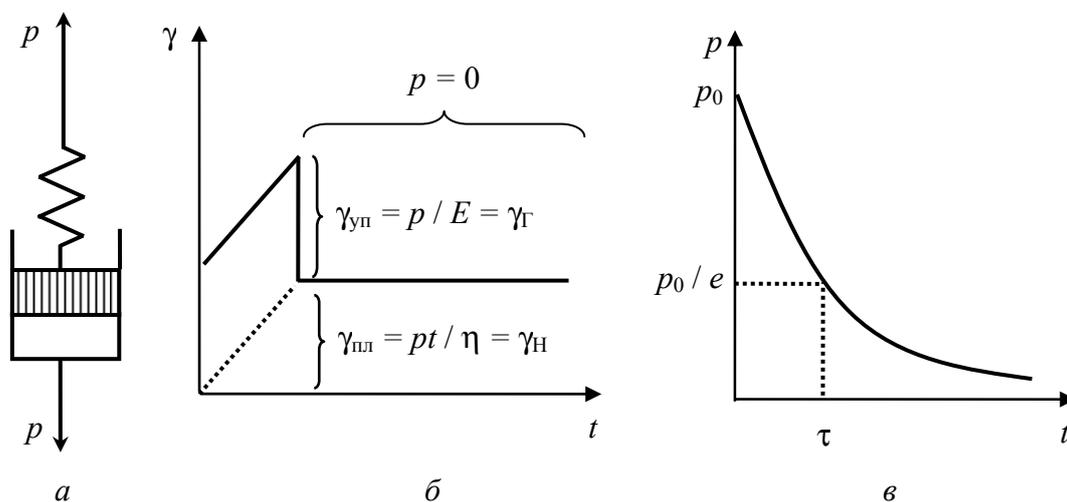


Рис. 11.5. Модель упруговязкого тела Максвелла (а) и зависимости его деформации (при  $p = \text{const}$ ) (б) и напряжения (при  $\gamma = \text{const}$ ) (в) от времени

В случае мгновенного растяжения с сохранением в дальнейшем постоянной величины деформации напряжение постепенно уменьшается со временем (*релаксирует*) и уравнение (11.20) принимает вид

$$\frac{dp}{p} = -\frac{E}{\eta} dt. \quad (11.21)$$

Проинтегрировав уравнение (11.21) в пределах от  $p_0$  при  $t = 0$  до  $p$  при  $t$ , получим

$$p = p_0 e^{-t/\tau}, \quad (11.22)$$

где  $\tau$  – время релаксации напряжения, или характеристическое время.

Величина  $\tau$  представляет собой время, в течение которого начальное напряжение ( $p_0$ ) уменьшается в  $e$  раз (см. рис. 11.5, в на с. 171). Чем больше  $\tau$ , тем медленнее рассасываются (релаксируют) напряжения в системе. Явление релаксации, как и процесс диффузии, связано с тепловым движением молекул или частиц дисперсной фазы тела.

Для упруговязкой жидкости характерна необратимость деформаций. Как видно из уравнения (11.22), с позиций реологии различие между твердым телом и жидкостью не является резким и носит кинетический (релаксационный) характер. Если время релаксации больше времени действия напряжения, то тело ведет себя как твердое. В случае, если время релаксации мало по сравнению со временем действия напряжения, то тело ведет себя как жидкость – напряжения уменьшаются благодаря ее течению.

Так, при действии длительных нагрузок лед, представляющий собой твердое вещество, течет, и течение ледников описывается закономерностями течения жидкостей. С другой стороны, если время действия нагрузки на типичную жидкость – воду – меньше периода релаксации напряжений в ней, то течение не успевает развиваться и жидкая вода ведет себя как твердое тело. Струя воды ( $\eta = 10^{-3}$  Па · с,  $E = 10^{10}$  Па,  $\tau = 10^{-13}$  с) раскалывается пулей на части как хрупкое тело.

Поведение вязкоупругого тела (ВУТ), способного восстанавливать свои свойства после снятия нагрузки (*эластичность*), отражает *модель Кельвина – Фойгта*. Она представляет собой соединенные параллельно элементы Гука и Ньютона (рис. 11.6, а).

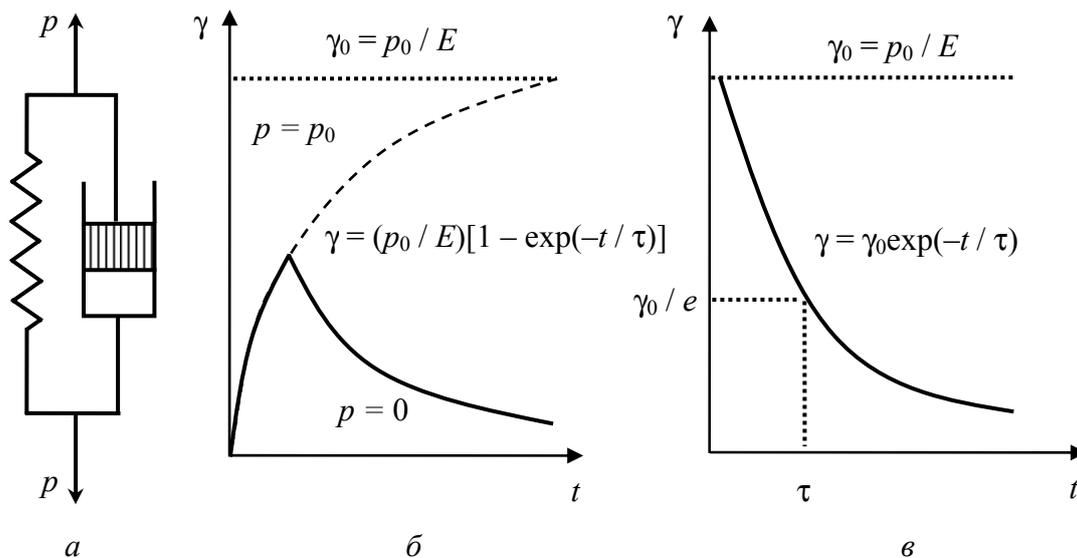


Рис. 11.6. Модель вязкоупругого тела Кельвина – Фойгта (а) и зависимости его деформации при  $p = p_0 = \text{const}$  (б) и после снятия нагрузки (в) от времени

Для этой модели справедливы соотношения

$$p = E\gamma + \eta\dot{\gamma}, \quad \frac{d\gamma}{dt} + \frac{E}{\eta}\gamma - \frac{p}{\eta} = 0, \quad (11.23)$$

что и является математическим выражением модели Кельвина – Фойгта.

Деформация в таком теле под действием постоянной нагрузки ( $p_0$ ) развивается во времени; скорость ее снижается, поскольку на упругий элемент Гука приходится все большее усилие, и когда  $\dot{\gamma} = 0$ , деформация достигает максимального значения. При условии постоянного напряжения ( $p = \text{const} = p_0$ ) математическая модель Кельвина – Фойгта принимает вид

$$\frac{d\gamma}{dt} + \frac{E}{\eta}\gamma - \frac{p_0}{\eta} = 0. \quad (11.24)$$

Решение уравнения (11.24) приводит к формуле

$$\gamma = \frac{p_0}{E} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right) \right] = \frac{p_0}{E} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (11.25)$$

где  $\tau = \eta / E$  – время релаксации деформации при постоянной нагрузке, характеризующее эластичность тела.

Зависимость деформации вязкоупругого тела от времени приведена на рис. 11.6, б (см. на с. 173). Как видно, кривая постепенно приближается к значению максимальной деформации ( $\gamma_0 = p_0 / E$ ). Если в определенный момент времени снять напряжение, то система возвращается в первоначальное состояние и зависимость деформации от времени выглядит следующим образом:

$$\gamma = \frac{p_0}{E} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (11.26)$$

где  $\tau$  – время релаксации, или время, в течение которого начальная деформация после снятия нагрузки уменьшается в  $e$  раз (см. рис. 11.6, в).

В отличие от упругости, характеризуемой мгновенными деформациями ( $E_1$  – модуль быстрой деформации), при которых равновесное состояние достигается со скоростью, близкой к скорости звука в данном теле, эластичность, или упругое последствие, проявляется во времени. Чем больше время релаксации деформации, тем более эластичным считается тело. Характеристикой эластичности является модуль медленной эластической деформации:

$$E_2 = \frac{p}{\gamma}. \quad (11.27)$$

Упругое последствие, характерное для коагуляционных структур, вызвано взаимной ориентацией анизодиаметрических частиц в направлении сдвига. Быстрая высокоэластическая деформация ( $\tau \approx 10^{-2} - 10^{-3}$  с) обусловлена поворотом частиц ДФ вокруг коагуляционных контактов, а медленная, время релаксации которой составляет несколько минут, – перемещением этих контактов вдоль поверхности одной из частиц. Высокоэластические деформации носят энтропийный характер: вначале под действием внешней нагрузки происходит взаимная ориентация частиц (при этом  $\Delta s < 0$ ), а после снятия нагрузки – самопроизвольная разориентация частиц (при этом  $\Delta s > 0$ ), в ходе чего эластическая деформация спадает до нуля.

В то время как гуковские (упругие) деформации твердых тел, как правило, не превышают 0,1%, эластические деформации могут достигать нескольких сотен процентов. Подобное свойство характерно для полимеров (высокомолекулярных соединений (ВМС)).

Примером тела, в зависимости от напряжения проявляющего вязкие или упругие свойства, является *модель вязкопластического тела (ВПТ) Бингама (Бингама – Шведова)*, которая представляет собой комбинацию всех трех идеальных элементов – к соединенным параллельно элементам Ньютона и Сен-Венана – Кулона последовательно присоединен элемент Гука (рис. 11.7, а). В этой модели при малых напряжениях развиваются только упругие деформации, а при достижении  $p = p_T$  имеет место пластическая деформация, возрастающая до бесконечности (рис. 11.7, б).

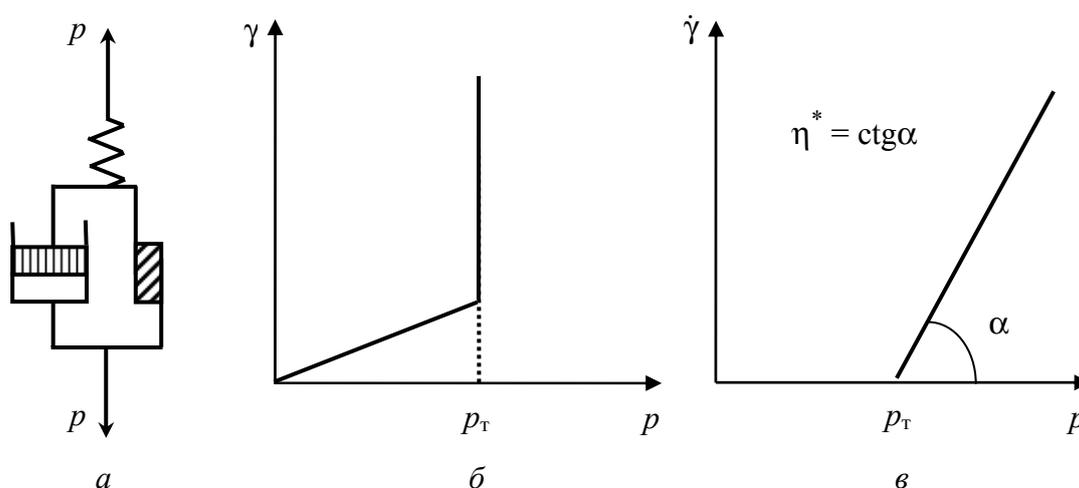


Рис. 11.7. Модель вязкопластического тела Бингама (а) и зависимости его деформации (б) и скорости деформации (в) от напряжения

Анализируя изменение скорости деформации при изменении напряжения, можно заметить, что модель Бингама может быть представлена и без упругого элемента, деформация которого с течением времени не изменяется (при постоянной нагрузке). Действительно, часто модель Бингама представляют только в виде параллельно соединенных элементов Ньютона (ИВТ) и Сен-Венана – Кулона (ИПТ).

Сложение деформаций и учет независимости упругой деформации от времени позволяет получить математическую модель вязкопластического тела – *уравнение Бингама (Бингама – Шведова)*:

$$p = p_T + \eta^* \dot{\gamma}, \quad (11.28)$$

где  $\eta^*$  – пластическая вязкость.

При  $p < p_T$  скорость деформации равна нулю, и только при  $p > p_T$  она возрастает при увеличении напряжения (см. рис. 11.7, в на с. 175). При  $p_T = 0$  соотношение (11.28) переходит в закон Ньютона. Напряжение  $p$  разбивается как бы на две составляющие: напряжение  $p_T$ , необходимое для разрушения структуры, и напряжение  $(p - p_T)$ , осуществляющее собственно течение.

По физическому смыслу пластическая вязкость ( $\eta^*$ ) отличается от ньютоновской ( $\eta$ ). Графический метод определения  $\eta^*$  представлен на рис. 11.7, в. Соотношение между ньютоновской и пластической вязкостью

$$\eta = \eta^* + \frac{p_T}{\dot{\gamma}} \quad (11.29)$$

показывает, что ньютоновская вязкость учитывает все виды сопротивления тела течению, а пластическая вязкость, являясь частью ньютоновской, не учитывает прочность структуры (характеризуемую параметром  $p_T$ ), но отражает скорость ее разрушения.

В данном подразделе рассмотрены наиболее важные составные модели, позволяющие определить некоторые реологические характеристики реальных тел. Подобным же образом можно моделировать реологические свойства сколь угодно сложных реальных объектов, составляя различные по сложности комбинации из трех идеальных элементов.

### **11.3. Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам**

По структурно-механическим свойствам все дисперсные системы можно разделить на два основных класса: *конденсационно-кристаллизационные* (ККС) и *коагуляционные структуры* (КС). Конденсационно-кристаллизационное структурообразование, отвечающее коагуляции в первичном (I) потенциальном минимуме (рис. 11.8), осуществляется путем непосредственного химического взаимодействия между частицами ДФ и их срастания с образованием жесткой объемной структуры (подробнее см. подразд. 12.3). Если частицы ДФ аморфны, то образующиеся структуры принято называть *конденсационными*, если кристаллические – то *кристаллизационными*. При непосредственном срастании частиц механи-

ческие свойства структур соответствуют свойствам самих частиц. ККС типичны для связнодисперсных систем, т. е. систем с твердой дисперсионной средой; эти структуры придают телам прочность, хрупкость и не восстанавливаются после разрушения.

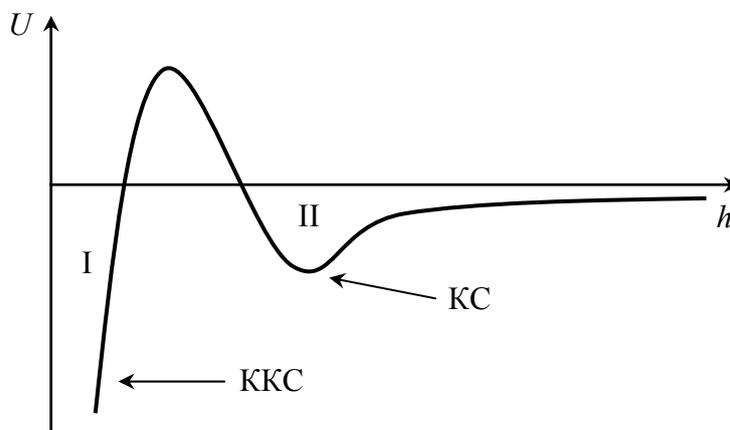


Рис. 11.8. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия между частицами ДФ ( $U$ ) от расстояния между ними ( $h$ )

Под коагуляционными структурами понимают структуры, образующиеся при коагуляции во вторичном (II) минимуме на потенциальной кривой взаимодействия частиц ДФ (рис. 11.8) (хотя ККС также формируются в результате коагуляции). В этом случае взаимодействие частиц ДФ осуществляется через прослойки ДСр, является, как правило, ван-дер-ваальсовым, поэтому пространственные каркасы КС обычно непрочны. Механические свойства таких структур определяются не столько свойствами частиц ДФ, сколько характером и особенностями межчастичных взаимодействий и прослоек среды. КС обычно имеют жидкую ДСр, для них характерна способность восстанавливать структуру после ее разрушения; последнее явление носит название *тиксотропии*. Вследствие этого коагуляционные структуры иногда называют *коагуляционно-тиксотропными*.

Используемые на практике материалы и изделия из них обычно являются твердыми телами с конденсационно-кристаллизационной структурой (металлы и сплавы (в том числе порошковые), керамика и бетон и т. д.), а сырье и промежуточные продукты чаще всего являются жидкообразными или твердообразными системами с коагуляционной структурой. Такие структуры удобны в технологии,

поскольку обеспечивают возможность регулирования состава и однородности, а в технологии изделий – регулирование процессов формования и др. При изготовлении материалов и изделий из них происходит переход от КС к ККС.

По реологическим свойствам все реальные тела обычно делят на *жидкообразные* ( $p_T = 0$ ) и *твердообразные* ( $p_T > 0$ ). Жидкообразные тела классифицируют на *ньютоновские* и *неньютоновские жидкости*. Ньютоновскими жидкостями называют системы, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига и в соответствии с законом Ньютона (11.6) является константой. Вязкость неньютоновских жидкостей зависит от напряжения сдвига; эти жидкости разделяют на *стационарные*, реологические характеристики которых не изменяются во времени, и *нестационарные*, для которых эти свойства зависят от времени. Стационарные неньютоновские жидкости классифицируют на *псевдопластические* и *дилатантные*. Типичные зависимости скорости деформации жидкообразных тел от напряжения (*кривые течения*, или *реологические кривые*) приведены на рис. 11.9.

Согласно экспериментальным данным, графические зависимости между напряжением сдвига и скоростью деформации в логарифмических координатах для стационарных жидкообразных систем часто линейны и отличаются только наклоном прямой линии. В связи с этим общую зависимость  $p = f(\dot{\gamma})$  можно выразить в виде

$$p = k\dot{\gamma}^n, \quad (11.30)$$

где  $k, n$  – постоянные, характеризующие жидкообразную систему.

Уравнение (11.30) известно под названием *математической модели Оствальда – Вейля*. Ньютоновская вязкость неньютоновской стационарной жидкости определяется формулой

$$\eta = \frac{p}{\dot{\gamma}} = k\dot{\gamma}^{n-1}. \quad (11.31)$$

В случае, если  $n = 1$ , жидкость является ньютоновской и константа  $k$  совпадает со значением ньютоновской вязкости (рис. 11.9, кривая 1). Отклонение  $n$  от единицы характеризует степень отклонения свойств жидкости от ньютоновской. Для псевдопластических жидкостей ( $n < 1$ ) ньютоновская вязкость снижается (рис. 11.9, кривая 2), а для дилатантных ( $n > 1$ ) – растет с увеличением скорости деформации сдвига (рис. 11.9, кривая 3).

Разбавленные ДС с равноосными частицами ДФ обычно представляют собой ньютоновские жидкости. К псевдопластическим жидкостям относятся суспензии, содержащие асимметричные частицы ДФ, и растворы полимеров, например, производных целлюлозы. С ростом напряжения сдвига частицы ориентируются большими осями вдоль направления потока, при этом хаотическое движение частиц изменяется на упорядоченное, что приводит к уменьшению вязкости. Дилатантное поведение наблюдается у

ДС с высоким содержанием ДФ; при течении таких систем при малых нагрузках ДСр играет роль смазки, снижая силу трения и, как следствие, вязкость. С увеличением нагрузки плотная упаковка частиц разрушается (разрыхляется), объем системы в результате возрастания межчастичного объема увеличивается, что приводит к оттоку жидкой ДСр в расширенные участки и недостатку ее для смазки трущихся друг о друга частиц, вследствие чего вязкость системы возрастает. Явление *дилатансии* – возрастания вязкости концентрированных дисперсных систем при увеличении приложенной нагрузки – впервые было обнаружено О. Рейнольдсом в 1885 г.

Твердообразные ДС подразделяют на *бингамовские* и *небингамовские*, и их поведение описывается общим уравнением

$$p - p_T = k\dot{\gamma}^n. \quad (11.32)$$

При  $n = 1$  выражение описывает *бингамовское тело*,  $n > 1$  – *пластическое дилатантное тело* и  $n < 1$  – *псевдопластическое твердообразное тело* (рис. 11.10).

Твердообразные и жидкообразные тела отличаются не только наличием или отсутствием предела текучести, но и поведением при развитии деформации. Для структурированных жидкостей с ростом нагрузки зачастую происходит переход к ньютоновскому течению, соответствующему предельно разрушенной структуре; для твердообразных тел увеличение нагрузки вызывает разрыв сплошности тела и его разрушение.

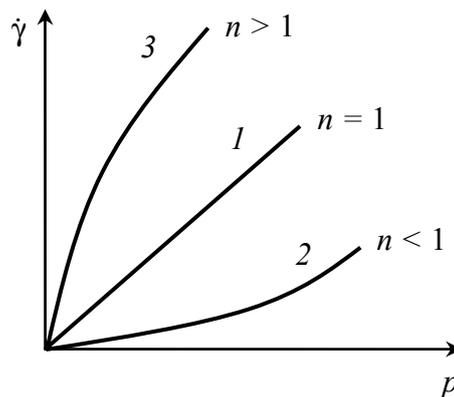


Рис. 11.9. Кривые течения жидкообразных тел:  
1 – ньютоновские жидкости;  
2 – псевдопластические жидкости;  
3 – дилатантные жидкости

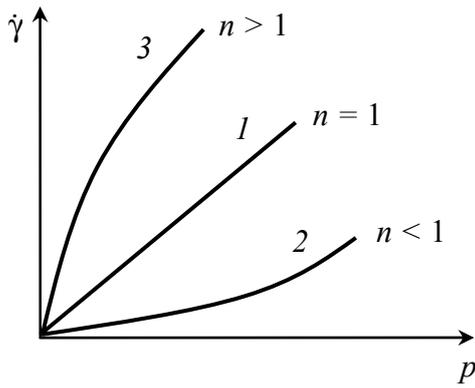


Рис. 11.10. Кривые течения  
 твердообразных тел:  
 1 – бингамовское тело;  
 2 – псевдопластическое  
 твердообразное тело;  
 3 – пластическое дилатантное тело

К бингамовским твердообразным системам по реологическим свойствам близки пульпы, шламы, буровые растворы, зубные пасты, масляные краски и т. д. Эти системы отличаются низким значением предела текучести, а при развитии деформации ведут себя как структурированные жидкости.

Для типичных твердообразных тел характерны высокие значения  $p_t$ . Хрупкие тела разрушаются при нагрузках, меньших предела текучести (упругости), хотя при всестороннем сжатии хрупких тел они могут проявлять пластичность, т. е. необратимо деформироваться без потери сплошности.

Таким образом, деление твердых тел на упругие, пластичные и хрупкие до известной степени условно, поскольку характер деформации зависит от условий, типа напряжений, продолжительности их действия, а также ряда других факторов. К хрупким телам относят бетоны, керамики и т. д. Металлы обладают пластическими свойствами. Высокоэластическое и вязкотекучее состояния наблюдаются для органических пластиков.

Для нестационарных систем характерны явления реопексии и тиксотропии. **Тиксотропия** представляет собой обратимое разрушение и последующее восстановление структуры дисперсной системы вследствие подвижности среды и броуновского движения частиц дисперсной фазы.

Восстановление структуры приводит к увеличению вязкости системы, поэтому явление тиксотропии можно определить как уменьшение вязкости системы во времени при приложении нагрузки и постепенный рост вязкости после снятия нагрузки. Явление тиксотропии отвечает поведению псевдопластических тел, у которых вязкость уменьшается с увеличением напряжения сдвига. Чем медленнее восстанавливается структура после снятия нагрузки или чем медленнее она разрушается при определенном напряжении сдвига, тем сильнее для данной системы выражено явление тиксотропии. Если обратимое восстановление структуры происхо-

дит очень быстро, то тело можно отнести к стационарному псевдопластическому; другими словами, это тело обладает мгновенной тиксотропией.

Ярко выраженной тиксотропией характеризуются суспензии бентонитовой глины с концентрацией дисперсной фазы более 10%. В спокойном состоянии эта система представляет собой пластическое твердообразное тело, которое не течет под действием силы тяжести. После встряхивания суспензия разжижается и приобретает способность легко вытекать из сосуда, однако через определенное время выдерживания суспензии в спокойном состоянии она снова превращается в нетекучую структурированную систему.

Явление тиксотропии проявляется в природе при образовании плывунов, оползней; его необходимо учитывать при перекачке суспензий, которые могут структурироваться и затвердевать при возможной остановке насосов. С другой стороны, тиксотропия способствует увеличению эффективности ряда технологических операций. Так, она позволяет проводить вибрационную обработку материалов, при которой происходит разрушение структуры, что облегчает перемешивание систем, обеспечивает плотную упаковку дисперсной фазы в дисперсной системе, снятие внутренних напряжений и т. д.

К противоположному тиксотропии явлению относится *реопексия*, представляющая собой возрастание прочности структуры (увеличение вязкости) со временем при действии напряжения сдвига (согласно Фрейндлиху, реопексия представляет собой образование геля из агрегативно неустойчивого золя с сильно анизотропными частицами при вращении). Например, после тиксотропного разжижения гидрозоль восстановления структуры может происходить заметно быстрее, если систему медленно перемешивать. Явление реопексии обычно наблюдается в гидрозольях с частицами стержнеобразной формы, поэтому имеется предположение о том, что небольшое увеличение скорости течения способствует параллельной ориентации частиц и ускорению образования структуры.

## Раздел 12

# УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### 12.1. Виды устойчивости дисперсных систем

Под *устойчивостью дисперсных систем* понимают постоянство их свойств (в первую очередь, дисперсности, распределения частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды и характера межчастичных взаимодействий) во времени. При этом имеется в виду устойчивость ДС по отношению к агрегации (или укрупнению), а также к осаждению (всплыванию) частиц ДФ. Все эти процессы характерны для свободнодисперсных систем, хотя при определенных условиях укрупнение частиц возможно и в связнодисперсных системах (например, в ходе *собирательной рекристаллизации*).

Проблема устойчивости ДС имеет огромное значение для протекания многих процессов, как природных, так и осуществляемых в различных отраслях промышленности. Обеспечить устойчивость дисперсных систем важно при получении из них различных изделий, покрытий, связующих материалов, продуктов питания, лекарственных препаратов, аэрозольных средств и т. д. Понижение устойчивости необходимо при проведении структурообразования в материалах, для получения осадков при разделении фаз, при очистке промышленных и иных выбросов и т. д.

Согласно Н. Н. Пескову (1920 г.), принято различать агрегативную (АУ) и седиментационную устойчивость (СУ) дисперсных систем.

Под *седиментационной устойчивостью* понимают способность дисперсных систем сохранять равномерное и постоянное во времени распределение частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды; таким образом, седиментационная устойчивость – это устойчивость дисперсной системы к разделению фаз. Потеря седиментационной устойчивости приводит к оседанию

( $\rho_{ДФ} > \rho_{ДСр}$ , *прямая седиментация*) или всплыванию частиц дисперсной фазы ( $\rho_{ДФ} < \rho_{ДСр}$ , *обратная седиментация*); индивидуальность частиц дисперсной фазы при седиментации в общем случае сохраняется (рис. 12.1).

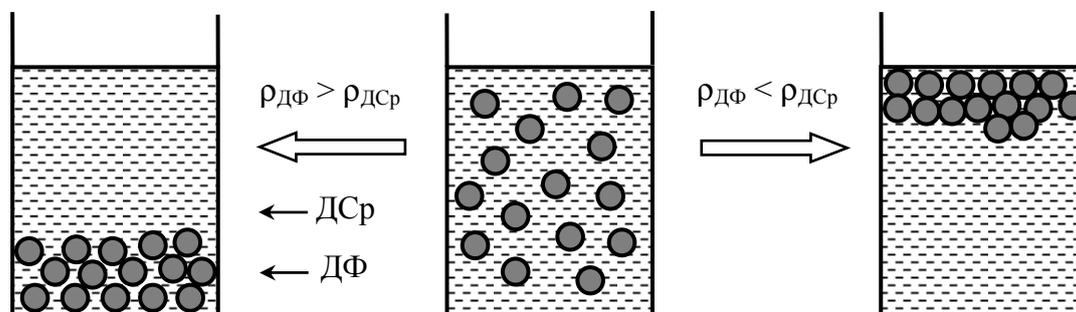


Рис. 12.1. Потеря дисперсной системой седиментационной устойчивости в результате прямой ( $\rho_{ДФ} > \rho_{ДСр}$ ) и обратной ( $\rho_{ДФ} < \rho_{ДСр}$ ) седиментации

Примерами прямой седиментации являются оседание песчинок водной суспензии, дождь и снегопад, отстаивание натуральных соков, кофе и какао и т. д. Обратная седиментация наблюдается, например, при отстаивании сливок из свежего молока.

Под **агрегативной устойчивостью** понимают способность дисперсной системы сохранять постоянную во времени дисперсность и индивидуальность частиц дисперсной фазы. Следует отметить, что в зависимости от условий их образования ДС разделяют на *лиофильные* и *лиофобные*. Первые характеризуются интенсивным взаимодействием частиц ДФ и молекул ДСр, вследствие чего образуются при самопроизвольном диспергировании одной из фаз и являются термодинамически, а следовательно, и *агрегативно устойчивыми*. Образование лиофобных дисперсных систем происходит с высокими энергозатратами, в результате чего эти системы обладают избытком поверхностной энергии и в них самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц ДФ, приводящие к снижению поверхностной энергии за счет уменьшения площади межфазной поверхности. Леофобные системы являются *агрегативно неустойчивыми*.

Укрупнение частиц может идти двумя способами. Первый из них называется **изотермической перегонкой** и заключается в переносе вещества от мелких частиц к более крупным, вследствие чего мелкие частицы постепенно испаряются (растворяются),

а крупные – растут. Укрупнение частиц ДФ в системах типа Т/Т, протекающее, как правило, при повышенных температурах, называется *рекристаллизацией*. Движущей силой рекристаллизации, как и изотермической перегонки, является различие химических потенциалов мелких и крупных частиц дисперсной фазы. Наиболее характерным и общим для дисперсных систем способом укрупнения частиц является *коагуляция*, в результате которой отдельные частицы ДФ слипаются (сливаются) (рис. 12.2).

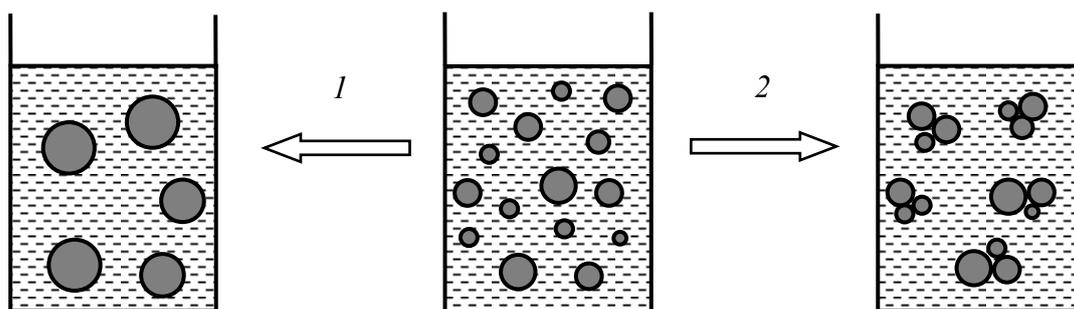


Рис. 12.2. Потеря дисперсной системой агрегативной устойчивости в ходе изотермической перегонки (1) или коагуляции (2)

В результате изотермической перегонки и коагуляции в общем случае пространственного разделения фаз не происходит; вместе с тем в некоторых случаях, особенно в разбавленных ДС, коагуляция приводит к потере системой седиментационной устойчивости и, как следствие, к расслоению (разделению фаз). К процессу коагуляции относят адгезионное взаимодействие частиц дисперсной фазы с макроповерхностью (*адагуляция*). Таким образом, при адагуляции частицы ДФ слипаются не друг с другом, а с поверхностью раздела фаз.

В более узком смысле коагуляцией называют процесс слипания частиц, процесс слияния частиц ДФ получил название *коалесценции*. При коагуляции тонкие прослойки дисперсионной среды между объединившимися в агрегат частицами сохраняются (т. е. сохраняется индивидуальность частиц ДФ), при коалесценции наблюдается полное слияние. Как таковая коагуляция протекает в разбавленных дисперсных системах; в концентрированных ДС потеря системой агрегативной устойчивости приводит к *структурообразованию* (образованию структур (каркасов) из твердых (реже – жидких) частиц ДФ, разделенных тонкими прослойками дисперсионной среды) (рис. 12.3).

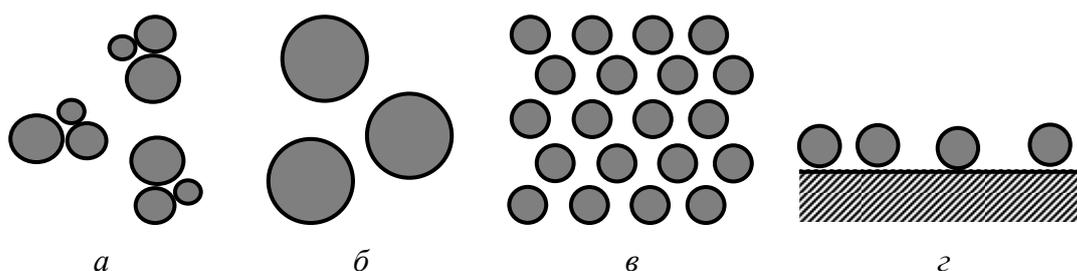


Рис. 12.3. Агрегаты, образующиеся в дисперсных системах в результате процессов коагуляции (а), коалесценции (б), структурообразования (в) и адагуляции (г)

При коагуляции (слипании) частиц дисперсной фазы, имеющих одинаковую природу (одинаковый заряд коллоидных частиц), речь идет о *гомокоагуляции*; в случае, если слипающиеся частицы ДФ имеют различную природу (если коллоидные частицы заряжены противоположно), говорят о *гетерокоагуляции*. Явление гетерокоагуляции характерно преимущественно для систем, содержащих заряженные частицы, что, впрочем, всегда имеет место в случае неорганических гидрозолей.

Явление коагуляции наиболее выражено для высокодисперсных лиофобных систем, поскольку эти системы имеют наиболее развитую межфазную поверхность, характеризуются наибольшим избытком поверхностной энергии и, как следствие, наиболее неустойчивы агрегативно.

Агрегативная и седиментационная устойчивости дисперсных систем взаимосвязаны. Так, потеря агрегативной устойчивости приводит к укрупнению частиц дисперсной фазы, что вызывает уменьшение ТСУ и КСУ дисперсной системы, которая в конечном итоге седиментирует (необходимым условием является достаточно большое различие в значениях  $\rho_{ДФ}$  и  $\rho_{ДСр}$ , а также невысокая вязкость дисперсионной среды). Потеря системой седиментационной устойчивости приводит к сближению частиц дисперсной фазы, что может вызвать их слипание (или структурирование).

Процесс потери устойчивости средне- и грубодисперсными системами под действием высокомолекулярных соединений (ВМС) называют *флокуляцией*, а эти ВМС – *флокулянтами*. Флокуляция широко используется для очистки природных и промышленных сточных вод от дисперсных примесей, для концентрирования суспензий и улучшения фильтрационных характеристик осадков. Как и при коагуляции, в ходе флокуляции дисперсная система теряет

вначале агрегативную, а затем седиментационную устойчивость. При этом образуются рыхлые хлопьевидные структуры – *флокулы*, которые в зависимости от соотношения плотностей вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды оседают либо всплывают.

В качестве флокулянтов используют неорганические полимеры или органические высокомолекулярные соединения (природные и синтетические). К природным, например, относятся: активная кремниевая кислота, крахмал, целлюлоза и ее производные. Среди синтетических наиболее известен полиакриламид.

Синтетические флокулянты подразделяют на *неионные соединения* и *полиэлектролиты (анионные и катионные соединения)*. Среди неионных флокулянтов наиболее распространенным и эффективным является полиэтиленоксид (ПЭО), или полиоксиэтилен. К числу анионных флокулянтов относится полиакриламид (ПАА) – полимер акриламида, а к числу катионных – полиэтиленимин (ПЭИ).

При помощи электронно-микроскопических и рентгеновских исследований было найдено, что начальной стадией флокуляции является адсорбция концов макромолекул или макроионов флокулянта на поверхности частиц дисперсной фазы. Вызывающие адсорбцию ВМС силы зависят от природы флокулянта, частиц ДФ и природы дисперсионной среды. Это – силы межмолекулярного притяжения (дисперсионные, индукционные и ориентационные), а также химические силы (водородная, ионная, ковалентная связь).

Флокуляция под действием ВМС может протекать по двум механизмам – *нейтрализационному* и *мостичному*.

В первом случае флокуляция осуществляется под действием макроионов полимера, которые имеют заряд, противоположный по знаку заряду частицы; макроионы катионных флокулянтов адсорбируются на отрицательно заряженных участках частиц, а макроионы анионных флокулянтов – на положительных участках (рис. 12.4, *a*). Адсорбция макроионов сопровождается нейтрализацией поверхностного заряда частиц ДФ и образованием агломератов. Флокуляция по нейтрализационному механизму аналогична процессу коагуляции под действием неорганических электролитов, но не подчиняется правилу Шульце – Гарди (см. подразд. 12.5). Согласно нейтрализационному механизму, флокуляция незаряженных частиц или частиц, заряженных одноименно с полиионом, происходить не должна; протекание флокуляции в этих случаях указывает на наличие другого, мостичного механизма.

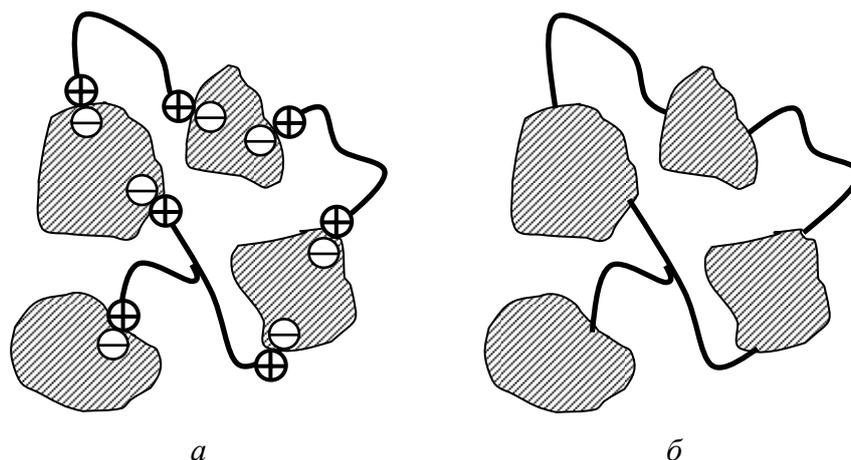


Рис. 12.4. Строение флокул, образованных по нейтрализационному (*a*) и мостичному (*б*) механизмам

В соответствии с этим механизмом вначале происходит адсорбция макромолекулы на одной частице ДФ, при этом молекула флокулянта закрепляется на поверхности частицы частью своих сегментов. Не связанные с данной частицей сегменты макромолекулы закрепляются на свободной поверхности близлежащих частиц, образуя «мостики» между частицами ДФ (рис. 12.4, б). Наличие данного механизма подтверждается: флокуляция частиц ДС как заряженными, так и незаряженными флокулянтами; образование в присутствии флокулянтов более объемных и рыхлых осадков, чем при коагуляции под действием электролитов; рост флокулирующего действия флокулянтов с увеличением их молекулярной массы; возможность флокуляции заряженных частиц одноименно заряженными полиионами.

Нужно отметить, что флокуляция по нейтрализационному механизму в большинстве случаев сопровождается флокуляцией по мостичному механизму.

Флокулирующее действие полимера (флокулянта) зависит от количества полимера, формы молекул полимера, его молекулярной массы, энергии взаимодействия с частицами ДФ и т. д. Линейные полимеры являются более хорошими флокулянтами, чем ВМС, состоящие из клубкообразных макромолекул.

Наряду с флокуляцией ВМС могут способствовать стабилизации дисперсных систем (коллоидная защита). При этом агрегативная и седиментационная устойчивости системы повышаются. Установлено, что при малых содержаниях полимера в дисперсной

системе он ведет себя как флокулянт, при больших содержаниях – как стабилизатор. Области концентраций ВМС в системе, вызывающие то или иное действие, зависят от природы и молекулярной массы полимера, концентрации дисперсной фазы, температуры и других факторов.

## 12.2. Факторы устойчивости дисперсных систем

Различают *термодинамические* и *кинетические факторы* устойчивости дисперсных систем. Поскольку движущей силой коагуляции является избыточная поверхностная энергия, то основными факторами, обеспечивающими устойчивость ДС (при сохранении площади межфазной поверхности), будут те, которые снижают поверхностное натяжение. Эти факторы относят к термодинамическим, они уменьшают вероятность эффективных столкновений частиц ДФ, создают потенциальные барьеры, замедляющие или даже исключают процесс коагуляции.

Кинетические факторы снижают скорость коагуляции и связаны, в основном, с гидродинамическими свойствами дисперсионной среды: с замедлением движения частиц ДФ, вытекания и разрушения прослоек между ними.

К термодинамическим факторам устойчивости относят *электростатический, адсорбционно-сольватный и энтропийный факторы*, к кинетическим – *структурно-механический и гидродинамический*.

Электростатический фактор состоит в уменьшении межфазного поверхностного натяжения за счет возникновения двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Появление электрического потенциала на межфазной поверхности обусловлено поверхностной диссоциацией, адсорбцией ионов или другими факторами (см. подразд. 9.1). Чем больше заряды внутренней и внешней частей ДЭС, тем более агрегативно устойчивой является дисперсная система.

Адсорбционно-сольватный фактор заключается в уменьшении межфазного натяжения при взаимодействии частиц ДФ с дисперсионной средой (благодаря адсорбции и сольватации) в соответствии с уравнением Дюпре для работы адгезии и адсорбционным уравнением Гиббса. Если в дисперсную систему вводить ПАВ

(низкомолекулярные), то их молекулы (или ионы), адсорбируясь на поверхности частиц ДФ, снижают поверхностное натяжение на межфазной границе и увеличивают АУ дисперсной системы.

Энтропийный фактор действует в системах, в которых частицы или их поверхностные слои участвуют в тепловом движении. Сущность его состоит в стремлении дисперсной фазы к равномерному распределению по всему объему дисперсной системы (аналогично равномерному распределению растворенного вещества в истинных растворах). Если на поверхности частиц ДФ адсорбируются молекулы (или ионы) среднецепочечных ПАВ или ВМС, то стремление углеводородных хвостов этих молекул (ионов) к наибольшей свободе (беспорядку) также повышает устойчивость дисперсной системы за счет энтропийного фактора.

Действие структурно-механического фактора обусловлено тем, что образующиеся вследствие адсорбции ионов, молекул ПАВ и дисперсионной среды на поверхности частиц дисперсной фазы пленки обладают упругостью и механической прочностью; разрушение этих пленок требует затрат энергии и времени, что замедляет процесс агрегации частиц ДФ. Действие этого фактора сильнее всего проявляется при введении в дисперсную систему ВМС, молекулы (ионы) которых адсорбируясь на поверхности частиц ДФ, длинными хвостами как бы «обволакивают» их, капсулируя частицы дисперсной фазы и тем самым предотвращая их слипание. Преимущественно за счет структурно-механического фактора обеспечивается так называемая «коллоидная защита» гидрозолей (см. подразд. 12.4).

Гидродинамический фактор снижает скорость коагуляции благодаря увеличению вязкости дисперсионной среды и плотностей ДФ и ДСр. Введение в дисперсные системы сахаров (являющихся поверхностно-неактивными, т. е. не способными адсорбироваться на поверхности раздела фаз) приводит к росту вязкости и плотности дисперсионной среды и часто используется для увеличения агрегативной устойчивости дисперсных систем различной природы.

Для реальных систем, впрочем, наиболее характерно смешанное действие, когда агрегативная устойчивость ДС обеспечивается не одним фактором, а их комплексом. Наиболее высокая устойчивость дисперсных систем наблюдается при совокупности действия термодинамических и кинетических факторов, когда

наряду с уменьшением межфазного натяжения проявляются структурно-механические свойства межчастичных прослоек.

Следует учитывать, что каждому фактору устойчивости соответствует специфический метод его нейтрализации. Так, действие электростатического фактора значительно снижается при введении в систему электролитов, вызывающих сжатие ДЭС. Сольватация при адсорбционно-сольватном факторе может быть исключена лиофобизацией частиц ДФ при помощи соответствующих веществ. Действие структурно-механического фактора можно уменьшить за счет веществ, разжижающих и растворяющих упругие структурированные слои на поверхности частиц ДФ. Кроме того, необходимо принимать во внимание возможность комплексного отклика системы на внешнее воздействие. Так, разбавление гидрозольа водой будет приводить к размыванию адсорбционного слоя противоионов, увеличению электрокинетического потенциала и, как следствие, к стабилизации системы благодаря электростатическому фактору; с другой стороны, разбавление дисперсной системы дисперсионной средой вызовет уменьшение ее вязкости и, как следствие, некоторое снижение агрегативной устойчивости за счет гидродинамического фактора.

### **12.3. Теория устойчивости и коагуляции дисперсных систем ДЛФО**

При сильном уменьшении толщины прослойки (пленки) в ней в результате перекрывания (взаимодействия) поверхностных слоев возникает *расклинивающее давление*, с которым связана целая область явлений, включающая устойчивость дисперсных систем (в том числе пленок), полимолекулярную адсорбцию, набухание, массоперенос в ДС и др.

Под *пленкой* в гетерогенных системах понимают тонкую часть системы, находящуюся между двумя межфазными поверхностями; если пленка имеет толщину  $h$  больше двух толщин поверхностных слоев  $\delta$  ( $h > 2\delta$ ), то для нее обобщенное уравнение I и II начал термодинамики отличается от уравнения с одним межфазным слоем (см., например, формулу (5.1)) только тем, что в него входят поверхностные натяжения двух межфазных слоев ( $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ ). При уменьшении толщины пленки ограничивающие ее поверхностные слои

начинают перекрываться ( $h < 2\delta$ ), ввиду чего возникает давление, вызванное взаимодействием как сближающихся фаз, так и межфазных слоев – расклинивающее давление (рис. 12.5). Таким образом, избыточные термодинамические функции тонкой пленки зависят от ее толщины ( $h$ ); например, выражение избыточной энергии Гиббса для такой пленки имеет вид

$$dG = -sdT + (\sigma_1 + \sigma_2)dS + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i + \left( \frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, n_i, S} dh, \quad (12.1)$$

где  $G$ ,  $s$ ,  $n_i$  – суммарные для обеих межфазных поверхностей избыточные величины (энергия Гиббса, энтропия, количество молей компонентов  $i$ ).

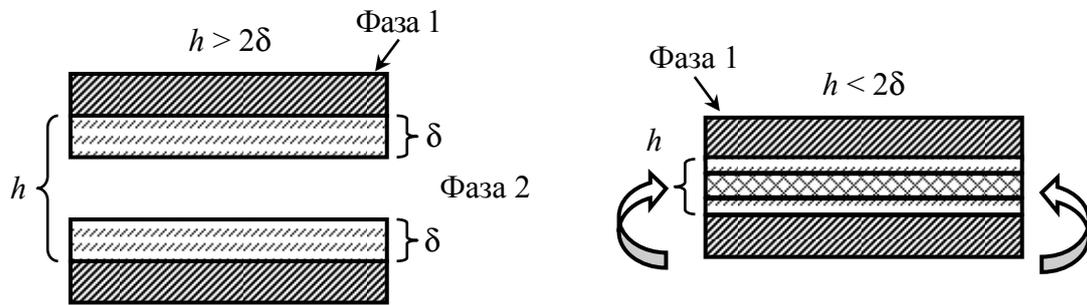


Рис. 12.5. Иллюстрация возникновения расклинивающего давления. Стрелки указывают направление движения жидкости при возникновении расклинивающего давления

Последний член в уравнении (12.1) выражает вклад расклинивающего давления в общую энергию системы. Это давление по смыслу представляет собой давление, которое необходимо приложить к пленке, чтобы сохранить ее равновесную толщину. Таким образом, расклинивающее давление, названное так Б. В. Дерягиным (1935 г.), избыточно по сравнению с давлением в той фазе, частью которой является рассматриваемая пленка. С учетом выражения (12.1) можно записать соотношения для расклинивающего давления ( $\pi$ ) в пленке толщиной  $h$ :

$$\pi = p - p_0 = -\frac{1}{S} \left( \frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, n_i, S} dh, \quad (12.2)$$

где  $p$  – давление в пленке;  $p_0$  – гидростатическое давление в окружающей пленку фазе, частью которой является данная пленка;  $S$  – площадь межфазной поверхности.

Расклинивающее давление является суммарным параметром, который учитывает действующие в пленке силы притяжения и силы отталкивания. В соответствии с этим оно может быть положительным, вызывающим утолщение пленки (при этом для сближения тел, разделяемых пленкой (прослойкой), необходимо прилагать некоторое усилие), и отрицательным, утончающим пленку (в этом случае, наоборот, усилие следует прилагать для того, чтобы пленка (прослойка) не исчезла).

В соответствии с природой действующих сил рассматривают различные составляющие расклинивающего давления: *молекулярную* (действие ван-дер-ваальсовых сил), *электростатическую* (взаимодействие между перекрывающимися ДЭС), *структурную* (изменение структуры растворителя при перекрытии сольватных слоев поверхностей), *адсорбционную* (силы, обусловленные неравномерным распределением растворенного вещества в пленке), *стерическую* (в результате перекрытия адсорбционных слоев ПАВ и ВМС). Каждая составляющая может быть как положительной, так и отрицательной. Так, электростатическая составляющая расклинивающего давления положительна, если ДЭС по обе стороны пленки имеют потенциалы одинакового знака, и отрицательна – при потенциалах разного знака. Удовлетворительному расчету в настоящее время поддается только молекулярная и электростатическая составляющие расклинивающего давления.

Широкое распространение получила теория устойчивости и коагуляции дисперсных систем, учитывающая молекулярную (силы притяжения) и электростатическую (отталкивания) составляющие расклинивающего давления. Эта теория удовлетворительно описывает закономерности поведения типичных лиофобных ДС, для которых можно пренебречь адсорбционно-сольватным фактором устойчивости.

В наиболее общем виде эта теория была разработана российскими учеными Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау (1937–1941 гг.) и несколько позднее независимо от них голландскими учеными Э. Фервеем и Я. Овербеком; по первым буквам фамилий этих ученых теория получила название *теории ДЛФО*. Данную теорию правомерно отнести к кинетическим, поскольку она рассматривает процесс взаимодействия частиц ДФ по отдельным стадиям: перекрывание их поверхностных слоев и возникновение расклинивающего давления, используя при этом понятие *потен-*

циального барьера, аналогичное понятию энергии активации в химической кинетике.

Общая энергия взаимодействия между частицами ( $U$ ) в теории ДЛФО рассматривается как сумма энергий электростатического отталкивания ( $U_{от}$ ) и молекулярного притяжения ( $U_{пр}$ ):

$$U = U_{от} + U_{пр}. \quad (12.3)$$

Энергия отталкивания описывается уравнением\*

$$U_{от} = \frac{2\epsilon\epsilon_0\phi_\delta^2}{\lambda} e^{-\frac{h}{\lambda}}, \quad (12.4)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды между взаимодействующими частицами (обычно приравниваемая к диэлектрической проницаемости ДСр);  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\phi_\delta$  – потенциал на границе раздела адсорбционного и диффузного слоев противоионов (обычно приравниваемый к электрокинетическому потенциалу  $\zeta$ );  $h$  – расстояние между частицами;  $\lambda$  – толщина диффузного слоя противоионов.

Как видно, энергия отталкивания уменьшается при увеличении толщины ДСПИ и возрастает при увеличении потенциала  $\phi_\delta$  и расстояния между частицами, причем последняя зависимость подчиняется экспоненциальному закону.

Энергия притяжения между частицами ДФ может быть рассчитана по формуле

$$U_{пр} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}, \quad (12.5)$$

где  $A^*$  – константа молекулярных сил Гамакера;  $h$  – расстояние между частицами ДФ.

Чем сильнее взаимодействуют ДФ и ДСр, тем меньше величина  $A^*$  и тем слабее силы притяжения между частицами дисперсной фазы. Как видно из уравнения (12.5), энергия притяжения возрастает обратно пропорционально квадрату расстояния между частицами ДФ.

---

\* Уравнение (12.4) получено для области низких потенциалов  $\phi_\delta$ ; с ростом потенциала зависимость  $U_{от} = f(\phi_\delta)$  ослабляется и из квадратичной переходит в линейную, а при больших значениях  $\phi_\delta$  потенциал вообще перестает влиять на расклинивающее давление отталкивания. Объясняется это тем, что с ростом  $\phi_\delta$  увеличивается притяжение противоионов ДЭС к поверхности, эффективный заряд которой поэтому практически не изменяется.

Подставив выражения (12.4), (12.5) в формулу (12.3), получим выражение для суммарной энергии взаимодействия между частицами дисперсной фазы в области малых потенциалов:

$$U = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\varphi_\delta^2}{\lambda} e^{-\frac{h}{\lambda}} - \frac{A^*}{12\pi h^2}. \quad (12.6)$$

Если взаимодействующие частицы имеют сферическую форму, то уравнение, описывающее энергию их взаимодействия, усложняется. Одно из приближенных решений общего уравнения для сферических частиц с низким значением потенциала  $\varphi_\delta$  при условии, что радиус частиц ДФ ( $r$ ) значительно больше толщины диффузного слоя ( $\lambda$ ), ( $r > \lambda$ ) приводит к формуле

$$U = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0 r \varphi_\delta^2 \ln \left[ 1 + e^{-\frac{h}{\lambda}} \right] - \frac{A^* r}{12\pi h^2}. \quad (12.7)$$

В соответствии с теорией ДЛФО соотношения (12.6), (12.7) определяют поведение дисперсных систем, устойчивость (или скорость коагуляции) которых зависит от знака и величины общей потенциальной энергии взаимодействия частиц ДФ. Положительная энергия отталкивания ( $U_{от}$ ) с увеличением расстояния ( $h$ ) уменьшается по экспоненциальному закону, а отрицательная энергия притяжения ( $U_{пр}$ ) обратно пропорциональна квадрату расстояния (рис. 12.6). В результате на малых (при  $h \rightarrow 0$ ,  $U_{от} \rightarrow \text{const}$ ,  $U_{пр} \rightarrow -\infty$ ) и больших расстояниях (экспонента убывает значительно быстрее, чем степенная функция) между частицами преобладает энергия притяжения, а на средних расстояниях – энергия электростатического отталкивания. Первичный минимум I отвечает непосредственному слипанию частиц ДФ, а вторичный минимум II – их притяжению через прослойки среды (формирование соответственно конденсационно-кристаллизационных и коагуляционных структур). Отвечающий средним расстояниям максимум  $U^*$  характеризует потенциальный барьер, препятствующий слипанию частиц. Увеличению потенциального барьера способствует рост потенциала на поверхности коллоидных частиц  $\varphi_\delta$  в области его малых значений. Эксперимент показывает, что уже при  $|\varphi_\delta| \approx 30$  мВ возникает потенциальный барьер, обеспечивающий агрегативную устойчивость ДС. Следует отметить, что потенциальный барьер возрастает и при увеличении константы Гамакера.

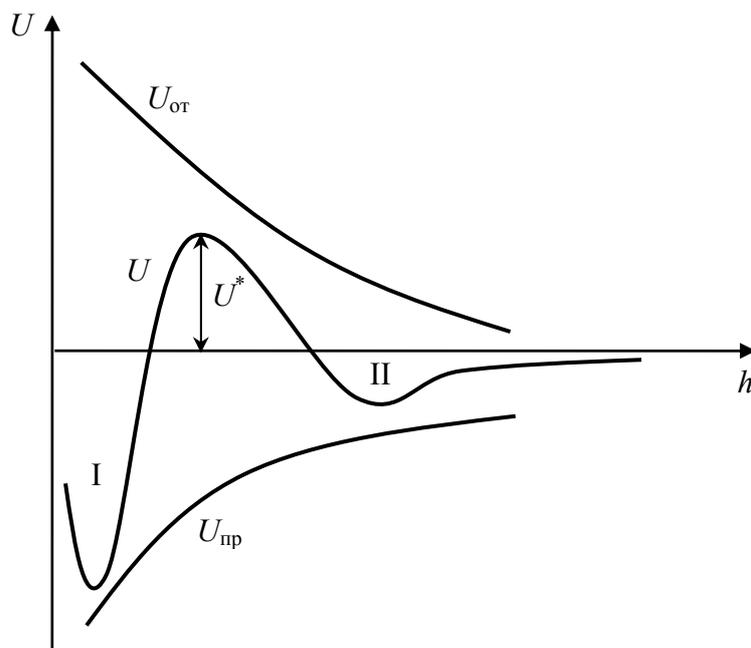


Рис. 12.6. Зависимость энергии электростатического отталкивания ( $U_{от}$ ), энергии молекулярного притяжения ( $U_{пр}$ ) и суммарной энергии взаимодействия частиц ДФ ( $U$ ) от расстояния между ними ( $h$ )

Различают три наиболее характерных вида потенциальных кривых, отражающих определенные состояния агрегативной устойчивости дисперсных систем. Кривая на рис. 12.7, *а* отвечает состоянию ДС с высоким потенциальным барьером ( $U^* \gg kT$ ) и неглубоким вторичным минимумом ( $U_{II} < kT$ ); в этом случае вероятность агрегирования частиц исчезающе мала и система является агрегативно устойчивой (золь).

Кривая на рис. 12.7, *б* соответствует такому состоянию системы, при котором на любых расстояниях между частицами разность между энергиями притяжения и отталкивания между частицами меньше тепловой энергии ( $U^* < kT$ , а также  $U^* + U_{II} < kT$ ), вследствие чего система является агрегативно неустойчивой и в ней происходит *быстрая коагуляция* с образованием плотных устойчивых агрегатов; в системах с жидкой или газообразной дисперсными фазами наблюдается коалесценция.

Кривая на рис. 12.7, *в* характеризуется наличием достаточно глубокого вторичного минимума ( $U_{II} > kT$  или, хотя бы,  $U^* + U_{II} > kT$ ); в такой системе отмечается интенсивное взаимодействие частиц ДФ, которые, однако, не могут сблизиться на расстояния, отвечающие

собственно коагуляции, – результатом такого взаимодействия является структурирование системы, при котором все частицы ДФ находятся на определенном расстоянии друг от друга, взаимодействуя через прослойки дисперсионной среды (образуется *гель*). Если расстояние между частицами, отвечающее вторичному минимуму, достаточно мало, и в системе протекает коагуляция, то она легко обратима, и частицы ДФ могут быть возвращены во взвешенное состояние путем пептизации (за счет устранения вторичного минимума или снижения его до значений, меньших  $kT$ ).

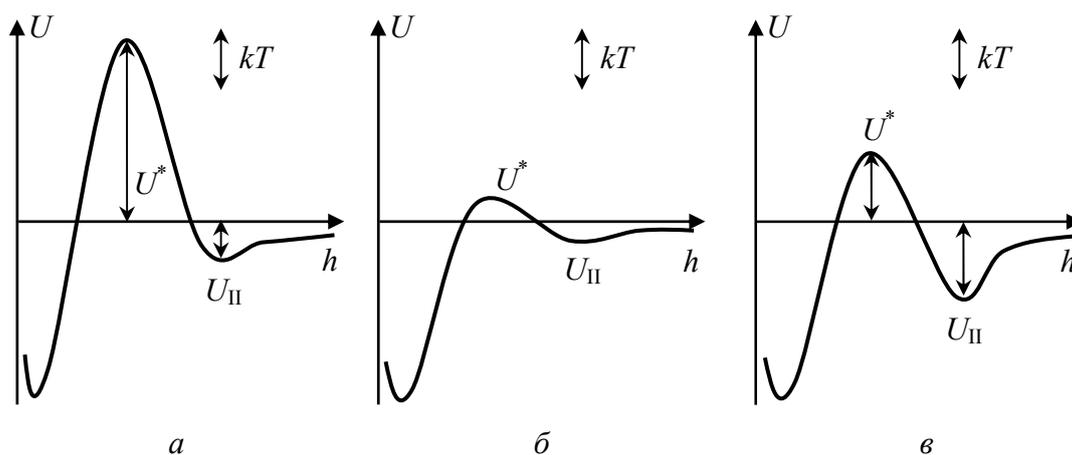


Рис. 12.7. Потенциальные кривые для дисперсных систем с различной степенью агрегативной устойчивости:  
*a* – агрегативно устойчивая система (золь) ( $U^* \gg kT, U_{II} < kT$ );  
*б* – агрегативно неустойчивая система, в которой происходит коагуляция ( $U^*, U_{II} < kT$ );  
*в* – агрегативно неустойчивая система, в которой наблюдается структурообразование (гель) ( $U^* + U_{II} > kT$ )

При помощи теории ДЛФО можно объяснить **ортокинетическую коагуляцию** – прилипание мелких частиц ДФ к крупным той же природы. В соответствии с теорией энергия притяжения между крупной частицей (пластиной) и мелкой (сферической) заметно больше, чем между двумя мелкими частицами. Вследствие этого ортокинетическая коагуляция не подчиняется уравнению Смолуховского для быстрой коагуляции. Теория ДЛФО объясняет также ускорение коагуляции в электрическом поле, которое вызывает асимметрию ДЭС на частицах ДФ. На них возникает индуцированный диполь, появляется дальное действие между частицами, и коагуляция ускоряется.

## 12.4. Коагуляция. Порог коагуляции. Факторы, вызывающие коагуляцию гидрозолей

Напомним, что *коагуляцией* называют процесс слипания частиц дисперсной фазы, протекающий под действием различных факторов: изменения температуры, механического или акустического (ультразвукового) воздействия на систему, изменения концентрации частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде, а также при добавлении в дисперсную систему различных электролитов.

Любой из перечисленных факторов может оказывать как коагулирующее, так и стабилизирующее воздействие на дисперсную систему. Так, повышение температуры, с одной стороны, приводит к увеличению интенсивности броуновского движения частиц ДФ, что облегчает преодоление ими потенциального барьера ( $U^*$ ) и ускоряет процесс коагуляции; с другой стороны, с ростом температуры усиливается стабилизация системы за счет энтропийного фактора устойчивости. Добавление в дисперсную систему электролитов, как правило, вызывает сжатие диффузного слоя противоионов ( $\lambda$ ) и, как следствие, уменьшение адсорбционного потенциала ( $\phi_\delta$ ), что снижает агрегативную устойчивость ДС; вместе с тем в ряде случаев специфическая адсорбция ионов электролитов на поверхности компактного агрегата приводит к росту  $\phi_\delta$  и повышению агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Коагуляцию гидрозолей на практике обычно осуществляют при помощи *электролитов-коагуляторов*, вследствие этого наибольшее практическое значение имеет коагуляция золей электролитами, или *электролитная коагуляция*.

Важнейшей характеристикой электролитной коагуляции является *порог коагуляции*, под которым в соответствии с теорией ДЛФО понимают минимальную концентрацию электролита-коагулятора в дисперсной системе, при которой начинается коагуляция (*медленная*) гидрозоля ( $c_m$ ). Для осуществления *быстрой коагуляции* необходимо достичь в ДС такого значения концентрации электролита-коагулятора, при котором ( $c_b$ ) скорость коагуляции достигает максимального значения и при дальнейшем увеличении концентрации электролита уже не изменяется

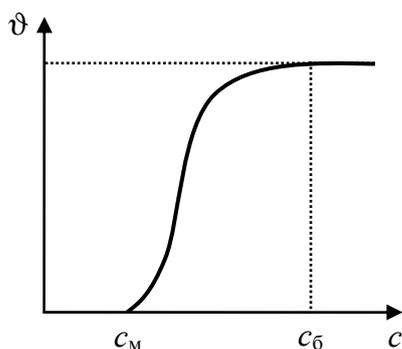


Рис. 12.8. Зависимость скорости коагуляции ( $\vartheta$ ) от концентрации электролита-коагулятора ( $c$ ):  $c_m$  и  $c_b$  – пороги медленной и быстрой коагуляции соответственно

(рис. 12.8). Величина порога коагуляции существенно зависит от момента его фиксирования, метода наблюдения за коагуляцией, а также от концентрации гидрозоль, поэтому важно указывать все условия определения этой величины.

На практике из соображений удобства под **порогом медленной коагуляции** обычно понимают минимальное количество электролита, которое необходимо добавить к одному литру дисперсной системы (гидрозоля), чтобы за определенный промежуток времени можно было наблюдать видимый эффект коагуляции этого гидрозоля (помутнение, выпадение осадка, изменение окраски). Эту величину находят по формуле

$$\gamma_m = \frac{c_{эл} V_{эл}}{V_{золя}}, \quad (12.8)$$

где  $c_{эл}$ ,  $V_{эл}$  – соответственно молярная концентрация и объем электролита-коагулятора;  $V_{золя}$  – объем гидрозоля, к которому добавляли электролит.

Под **порогом быстрой коагуляции** ( $\gamma_b$ ) понимают минимальное количество электролита, после добавления которого к одному литру дисперсной системы скорость коагуляции достигает максимального значения и после добавления к ДС дополнительных порций электролита уже не изменяется. Определяемый по формуле (12.8) порог коагуляции  $\gamma_m$ , как и  $\gamma_b$ , имеет размерность моль/л золя.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется **коагулирующей способностью** электролита-коагулятора, рассчитывается по формуле

$$\beta = \frac{1}{\gamma} = \frac{V_{золя}}{c_{эл} V_{эл}}. \quad (12.9)$$

Как видно из соотношения (12.9), коагулирующая способность показывает, какой объем гидрозоля способен скоагулировать при добавлении к нему одного моля электролита-коагулятора; размерность коагулирующей способности – л золя/моль.

Введение понятия порога коагуляции позволяет прийти к количественному описанию еще одного явления – *коллоидной защиты*, под которой понимают стабилизацию лиофобных дисперсных систем при помощи лиофильных коллоидов (преимущественно ВМС). Суть явления заключается в том, что добавление в дисперсную систему ВМС (желатин, белок и т. д.) повышает устойчивость этой ДС к действию электролитов-коагуляторов (главным образом за счет структурно-механического фактора АУ дисперсных систем). Коллоидную защиту характеризуют при помощи *защитного числа*, под которым понимают минимальное количество стабилизатора, предотвращающее коагуляцию одного литра дисперсной системы (гидрозоля) в присутствии порогового количества электролита-коагулятора:

$$S = \frac{c_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_{\text{золя}}}. \quad (12.10)$$

Размерность защитного числа – моль/л золя или г/л золя.

Р. Зигмонди предложил количественно оценивать защитное действие стабилизатора в *«золотых числах»*. «Золотым числом» называют минимальную массу стабилизатора (в миллиграммах), которая предотвращает коагуляцию 10 мл золя золота (изменение окраски от красной до синей) при добавлении к нему 1 мл 10%-ного раствора NaCl. Таким образом, чем больше «золотое число», тем слабее защитное действие стабилизатора. Желатин имеет очень малое «золотое число» (0,001), что указывает на его высокое защитное действие. «Золотое число» гуммиарабика несколько больше (0,5), еще больше у картофельного крахмала (20). Иногда вместо золя золота за стандарт выбирают золь серебра («серебряное число»), конго рубинового («рубиновое число») и т. д.

## **12.5. Закономерности коагуляции гидрозолей электролитами. Виды коагуляции**

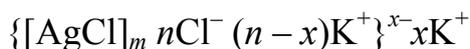
Агрегативная устойчивость дисперсных систем, согласно теории ДЛФО, снижается при уменьшении потенциального барьера ( $U^*$ ), что при добавлении к гидрозолю электролита-коагулятора может происходить вследствие:

– сжатия диффузного слоя противоионов ( $\lambda$ ), что приводит к снижению потенциала на границе раздела адсорбционного и диффузного слоев противоионов ( $\phi_\delta$ ) и, как следствие, электрокинетического потенциала ( $\zeta$ );

– уменьшения потенциала поверхности ( $\phi_0$ ), что вызывает снижение  $\phi_\delta$ , а также электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ).

В зависимости от указанных причин различают **концентрационную** и **нейтрализационную коагуляцию**.

Концентрационная коагуляция вызывается увеличением концентрации противоионов в дисперсионной среде, а следовательно, и в адсорбционном слое противоионов, что приводит к сжатию диффузного слоя противоионов. Данный вид коагуляции характерен для дисперсных систем с высоким потенциалом поверхности (точнее, при коагуляции гидрозоли характеризуются высокими значениями  $\phi_0$ ). Концентрационная коагуляция гидрозолей протекает при добавлении к ним *индифферентных электролитов-коагуляторов*, т. е. электролитов, ионы которых не способны адсорбироваться на поверхности компактного агрегата гидрозоля и нейтрализовать его поверхностный потенциал ( $\phi_0$ ). Например, для гидрозоля



такими электролитами являются, например,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaF}$ .

Нейтрализационная коагуляция вызывается уменьшением (нейтрализацией) потенциала поверхности ( $\phi_0$ ), что происходит в результате связывания потенциалопределяющих ионов в труднорастворимое соединение. Этот вид коагуляции характерен для ДС с низкими значениями потенциала поверхности (точнее, при нейтрализационной коагуляции этот потенциал достигает нулевого значения ( $\phi_0 = 0$ )). Нейтрализационная коагуляция гидрозолей протекает при добавлении к ним *неиндифферентных электролитов*, т. е. электролитов, ионы которых способны адсорбироваться на поверхности КА частицы ДФ (кроме того, неиндифферентные ионы этих электролитов должны иметь заряд, противоположный заряду ПОИ гидрозоля). Для гидрозоля, схема структурной единицы которого приведена выше, такими электролитами являются, например,  $\text{AgNO}_3$  или  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Основными закономерностями электролитной коагуляции являются следующие:

1) коагулирующее действие оказывает тот ион электролита-коагулятора, знак заряда которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы; этот ион называют *ионом-коагулятором* (*первое правило Шульце – Гарди*);

2) коагуляция гидрозоль начинается тогда, когда величина электрокинетического потенциала достигает критического значения ( $-30 \text{ мВ} < \zeta < 30 \text{ мВ}$  (при  $T = 300 \text{ К}$ ));

3) величина порога коагуляции уменьшается при увеличении заряда иона-коагулятора, при этом пороги коагуляции гидрозоля под действием одно-, двух- и трехзарядных ионов-коагуляторов относятся как сотни, десятки и единицы (*второе правило Шульце – Гарди*):

$$\gamma_{\text{Na}^+} : \gamma_{\text{Ca}^{2+}} : \gamma_{\text{Al}^{3+}} = 100 : 10 : 1, \quad (12.11)$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} : \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} : \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} = 100 : 10 : 1; \quad (12.12)$$

4) коагулирующее действие ионов-коагуляторов одинакового заряда возрастает при увеличении их ионного радиуса (т. е. в лиотропном ряду):

$$\gamma_{\text{Li}^+} > \gamma_{\text{K}^+} > \gamma_{\text{Cs}^+}; \quad (12.13)$$

происходит это потому, что большие ионы гидратируются слабее маленьких и их эффективный заряд в дисперсионной среде (с учетом ионной атмосферы) оказывается выше;

5) коагулирующая способность органических ионов-коагуляторов выше, чем неорганических с таким же зарядом; причина этого заключается в том, что незаряженная часть органических ионов является гидрофобной, вследствие чего они интенсивнее адсорбируются на поверхности компактного агрегата и с большей легкостью нейтрализуют заряд ядра коллоидной частицы.

Согласно теории ДЛФО, величина порога быстрой коагуляции гидрозоля в области высоких потенциалов обратно пропорциональна заряду иона-коагулятора ( $z$ ) в шестой, а в области низких потенциалов – второй степени:

$$\gamma = \frac{\text{const}}{z^6}, \quad (12.14)$$

$$\gamma = \frac{\text{const}}{z^2}. \quad (12.15)$$

Таким образом, соотношение порогов коагуляции составляет

$$\gamma_{\text{Me}^+} : \gamma_{\text{Me}^{2+}} : \gamma_{\text{Me}^{3+}} = 9 : 2 : 1 \quad (12.16)$$

при нейтрализационной и

$$\gamma_{\text{Me}^+} : \gamma_{\text{Me}^{2+}} : \gamma_{\text{Me}^{3+}} = 729 : 64 : 1 \quad (12.17)$$

при концентрационной коагуляции.

В соответствии со вторым правилом Шульце – Гарди величина порога коагуляции при концентрационной коагуляции зависит от заряда иона-коагулятора несколько слабее, чем это предсказывает теория ДЛФО (уравнение (12.17)), что, по-видимому, объясняется возрастанием роли специфической адсорбции при увеличении заряда ионов-коагуляторов.

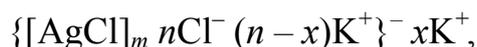
Коагулирующее действие смеси электролитов часто бывает *неаддитивным*. Иногда для начала коагуляции требуется использовать смеси электролитов в большем количестве, чем одного из них. Такое явление называют *антагонистическим действием* электролитов. Если же смесь действует эффективнее отдельного электролита, то в этом случае проявляется *синергетическое действие* электролитов. Очень сильное влияние на устойчивость и коагуляцию дисперсных систем оказывают электролиты, ионы которых способны вступать в химическое взаимодействие с противоионами коллоидных частиц или стабилизирующим электролитом.

## 12.6. Индифферентные и неиндифферентные электролиты

По своему влиянию на строение частиц дисперсной фазы (строение *структурной единицы гидрозоль (СЕГ)*) все электролиты можно разделить на две группы: *индифферентные* и *неиндифферентные*. Входящие в состав *индифферентных электролитов* ионы не способны адсорбироваться на незаряженной поверхности компактного агрегата СЕГ (иначе говоря, не в состоянии образовывать осадки с ионами, входящими в состав компактного агрегата), вследствие чего они не входят в состав ядра коллоидной частицы гидрозоль и не могут влиять на величину потенциала поверхности ( $\varphi_0$ ). Индифферентные электролиты-коагуляторы спо-

собны вызывать только *концентрационную коагуляцию* гидрозолей. В зависимости от величины заряда иона-коагулятора, входящего в состав индифферентного электролита-коагулятора, возможны два случая.

В первом случае заряд иона-коагулятора не превышает (равен или меньше) по модулю величину заряда *потенциалопределяющих ионов* (ПОИ), входящих в состав исходного гидрозоля. Пусть структурная единица нашего исходного гидрозоля имеет следующий вид:



тогда в качестве электролитов-коагуляторов, удовлетворяющих указанному условию, могут выступать  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaF}$  и любой другой индифферентный электролит с однозарядным катионом (для гидрозоля с отрицательно заряженной коллоидной частицей ионом-коагулятором является катион). Пусть мы добавляем к нашему гидрозолю  $\text{KNO}_3$ . Поскольку нитрат калия по отношению к исходному гидрозолю является индифферентным, то величина  $\varphi_0$  гидрозоля не будет зависеть от концентрации  $\text{KNO}_3$  в дисперсионной среде. Увеличение концентрации противоионов – ионов  $\text{K}^+$  – в дисперсной системе приведет к сжатию диффузного слоя противоионов и уменьшению *электрокинетического потенциала* ( $\zeta$ ), который при определенной концентрации  $\text{KNO}_3$  в дисперсной системе (в *изоэлектрической точке* (ИЭТ)) станет равным нулю. Поскольку коагуляция гидрозоля начинается, когда  $\zeta$ -потенциал достигает не нулевого, а некоторого критического значения (для водных сред при комнатной температуре  $\pm 30$  мВ), то на зависимости потенциалов гидрозоля от концентрации электролита-коагулятора в дисперсной системе (рис. 12.9) появляется *зона коагуляции* (ЗК), отвечающая условиям, когда  $|\zeta| < 30$  мВ; при условиях  $|\zeta| > 30$  мВ золь находится в *зоне устойчивости* (ЗУ). В изоэлектрической точке СЕГ имеет следующее строение:



Образовавшийся в ЗК свежий осадок можно перевести во взвешенное состояние (обратно в золь) путем *диссолюционной пептизации*, просто добавляя в дисперсную систему воду; СЕГ после пептизации будет та же, что и до коагуляции.

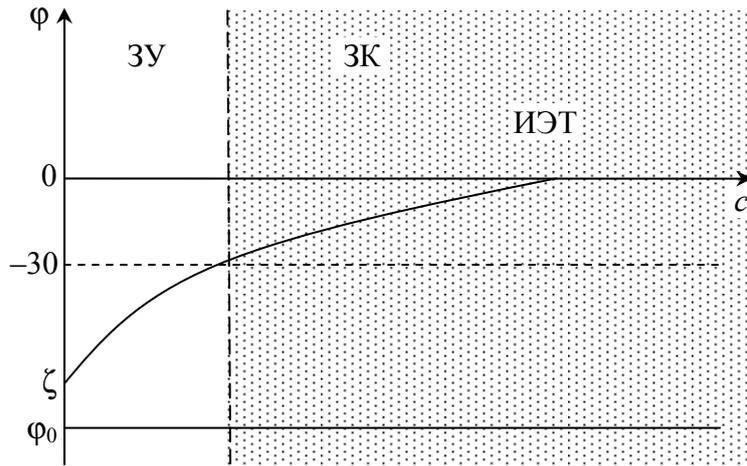
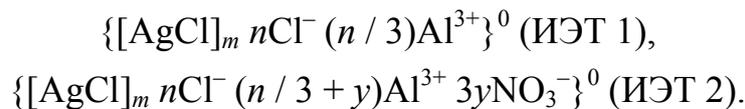
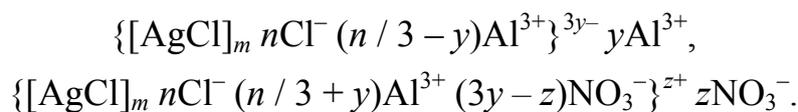


Рис. 12.9. Влияние индифферентного электролита с низким зарядом иона-коагулятора на величину  $\varphi_0$ - и  $\zeta$ -потенциалов золя с отрицательно заряженной коллоидной частицей

Ко второму случаю относится ситуация, когда заряд иона-коагулятора больше заряда ПОИ; для нашего гидрозоль электролитом, удовлетворяющим этому условию, является  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (и любой другой индифферентный электролит, в состав которого входят многозарядные катионы). В данном случае может происходить *перезарядка* (изменение знака) электрокинетического потенциала  $\zeta$  (при постоянстве потенциала поверхности  $\varphi_0$ ) и на зависимости потенциалов гидрозоль от концентрации электролита-коагулятора появляются две зоны коагуляции и две зоны устойчивости (наблюдается явление чередования зон устойчивости и коагуляции) (рис. 12.10). В изоэлектрических точках 1 и 2 строение СЕГ выглядит следующим образом:



Свежие осадки, образовавшиеся после коагуляции в первой и второй зонах коагуляции, могут быть переведены во взвешенное состояние (обратно в гидрозоль), как и в предыдущем случае, при помощи диссолюционной пептизации (добавление к ДС с осадком воды). После пептизации СЕГ будут иметь вид соответственно



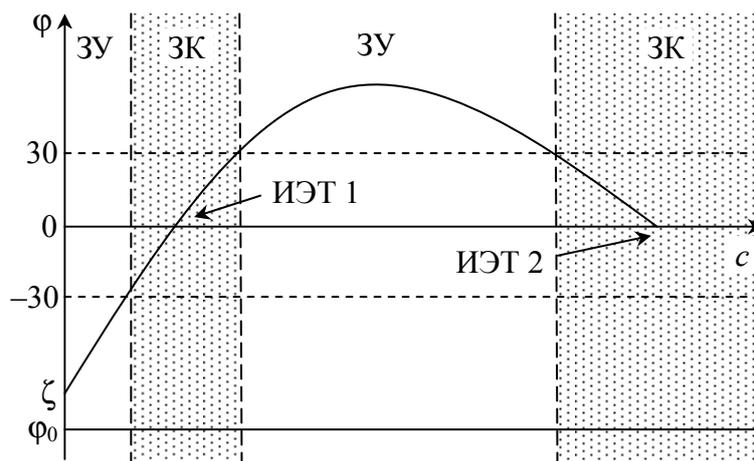
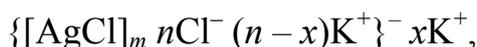


Рис. 12.10. Влияние индифферентного электролита с высоким зарядом иона-коагулятора на величину  $\phi_0$ - и  $\zeta$ -потенциалов золя с отрицательно заряженной коллоидной частицей

К **неиндифферентным** относят электролиты, ионы которых могут адсорбироваться на незаряженной поверхности компактного агрегата частиц дисперсной фазы гидрозоль (способны образовывать осадки с ионами компактного агрегата), входя при этом в состав ядра коллоидной частицы и изменяя величину (в некоторых случаях и знак) потенциала поверхности ( $\phi_0$ ) и электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ). Очевидно, что только один из ионов добавляемого к гидрозолю электролита может быть неиндифферентным по отношению к этому гидрозолю. Неиндифферентные электролиты-коагуляторы способны вызывать *нейтрализационную коагуляцию* гидрозоль (в том случае, когда неиндифферентным является ион-коагулятор). В зависимости от знака заряда неиндифферентного иона-коагулятора (как и индифферентного) возможны два случая.

К первому случаю относится ситуация, когда знак заряда неиндифферентного иона совпадает со знаком потенциалопределяющих ионов гидрозоль. Пусть у нас имеется отрицательно заряженный гидрозоль хлорида серебра, структурная единица которого имеет следующий вид:



тогда в качестве электролита, удовлетворяющего указанному условию, может выступать  $\text{KCl}$  или любой другой электролит, который

содержит анионы, способные образовывать осадки с ионами серебра. Изменение потенциалов ( $\varphi_0$  и  $\zeta$ ) исходного гидрозоль при добавлении к нему хлорида калия приведено на рис. 12.11.

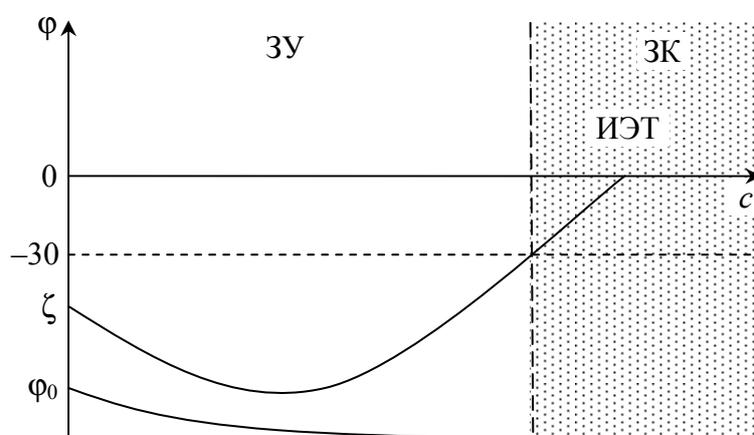
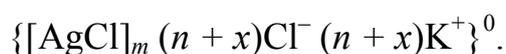
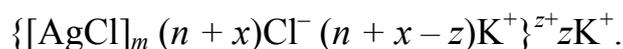


Рис. 12.11. Влияние неиндифферентного электролита с отрицательно заряженным ионом-коагулятором на величину  $\varphi_0$ - и  $\zeta$ -потенциалов золя с отрицательно заряженной коллоидной частицей

Поскольку поверхность компактного агрегата исходного золя не насыщена анионами  $\text{Cl}^-$ , то при введении в дисперсную систему дополнительных анионов хлора эти анионы способны адсорбироваться на свободных местах поверхности; при этом происходит так называемое «донасыщение» поверхности компактного агрегата ПОИ. После того, как хлорид-ионы заполнят все доступные для них места на поверхности компактного агрегата, основное влияние на строение СЕГ оказывают ионы калия (ионы-коагуляторы): увеличение их концентрации приводит к сжатию диффузного слоя противоионов, переходу всех противоионов в адсорбционный слой и уменьшению электрокинетического потенциала (в изоэлектрической точке – до нулевого значения). Строение СЕГ в ИЭТ имеет вид



Как и в двух предыдущих случаях, свежий осадок, образовавшийся в процессе коагуляции, может быть переведен обратно в гидрозоль путем диссолюционной пептизации, причем СЕГ после пептизации будет выглядеть следующим образом:



Во втором случае знак заряда неиндифферентного иона противоположен знаку заряда ПОИ. Для исходного гидрозоля в качестве неиндифферентного электролита, удовлетворяющего этому условию, может выступать  $\text{AgNO}_3$  (или любой электролит, который содержит катионы, способные образовывать осадок с ионами хлора). При добавлении к гидрозолю  $\text{AgCl}$  с отрицательно заряженными коллоидными частицами  $\text{AgNO}_3$  неиндифферентные ионы  $\text{Ag}^+$  связывают ПОИ  $\text{Cl}^-$  в труднорастворимое соединение  $\text{AgCl}$ , нейтрализуют потенциал поверхности; при этом происходит нейтрализационная коагуляция гидрозоля (рис. 12.12, первая ЗК).

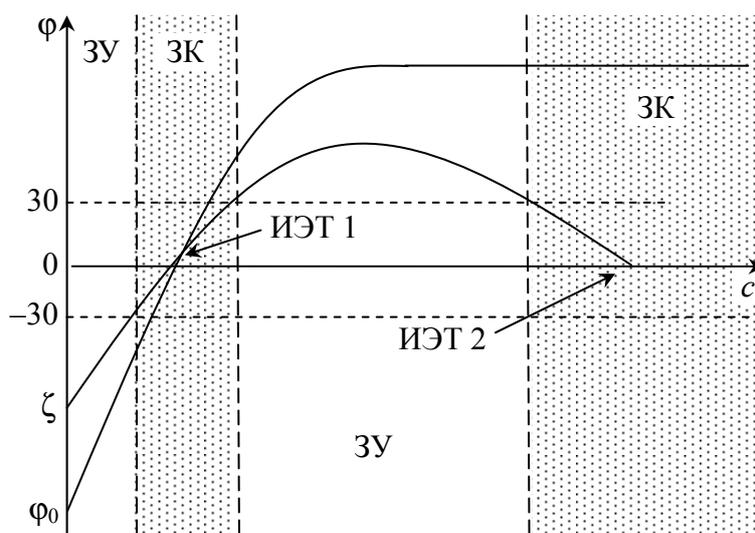
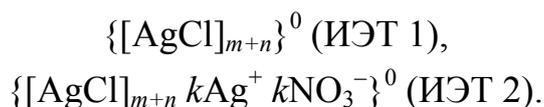
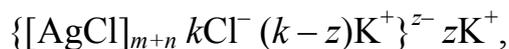


Рис. 12.12. Влияние неиндифферентного электролита с положительно заряженным ионом-коагулятором на величину  $\phi_0$ - и  $\zeta$ -потенциалов золя с отрицательно заряженной коллоидной частицей

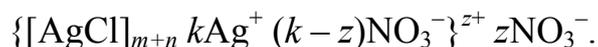
При добавлении к дисперсной системе дополнительных порций  $\text{AgNO}_3$  ионы серебра продолжают адсорбироваться на поверхности компактного агрегата, вследствие чего коллоидная частица приобретает положительный заряд (рис. 12.12, вторая ЗУ). При дальнейшем повышении концентрации  $\text{AgNO}_3$  в дисперсной системе происходит концентрационная коагуляция гидрозоля за счет сжатия ДСПИ. В изоэлектрических точках 1 и 2 строение СЕГ выглядит следующим образом:



Осадок, полученный после коагуляции в первой ЗК, можно перевести во взвешенное состояние путем адсорбционной пептизации. При этом, если к осадку добавлять электролит КСl, то СЕГ будет иметь вид



а если  $\text{AgNO}_3$ , то



Такая же СЕГ будет образовываться после промывания осадка, полученного во второй зоне коагуляции, водой (в ходе диссолюционной пептизации).

В некоторых случаях зависимости потенциалов ( $\varphi_0$  и  $\zeta$ ) гидрозоля от концентрации добавляемого электролита носят более сложный характер. Рассмотрим, например, что будет происходить, если к рассматриваемому в этом подразделе отрицательно заряженному гидрозолю  $\text{AgCl}$  добавлять электролит  $\text{AlCl}_3$ . Поскольку  $\text{Cl}^-$  является неиндифферентным по отношению к исходной СЕГ, то потенциал поверхности ( $\varphi_0$ ) будет «насыщаться» за счет адсорбции анионов хлора на свободных местах поверхности компактного агрегата (рис. 12.13). Образующаяся при этом зависимость  $\varphi_0 = f(c)$  аналогична приведенной на рис. 12.11 (см. на с. 206); иначе говоря, влияние неиндифферентного хлорид-аниона на ядро КЧ не зависит от природы индифферентного катиона, входящего в состав добавляемого электролита.

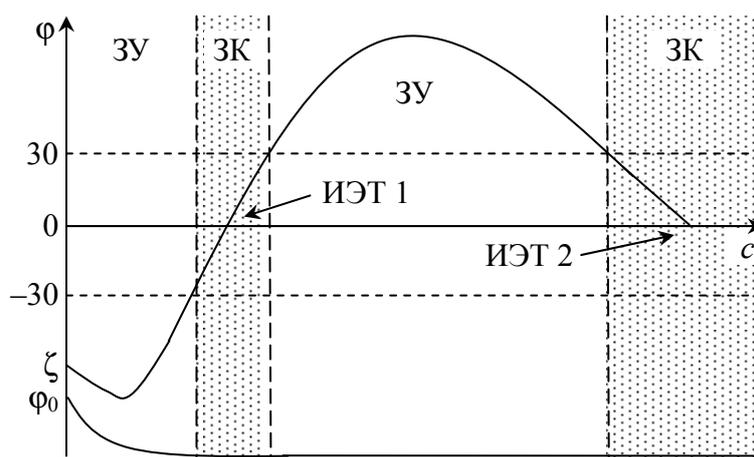
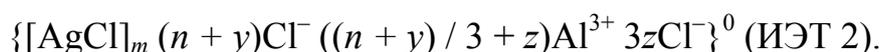
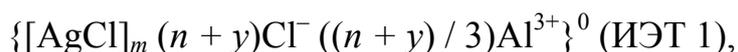
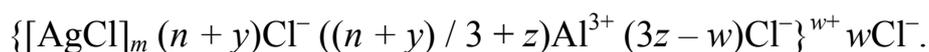
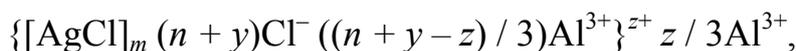


Рис. 12.13. Влияние концентрации  $\text{AlCl}_3$  на величину  $\varphi_0$ - и  $\zeta$ -потенциалов гидрозоля  $\{[\text{AgCl}]_m n\text{Cl}^- (n-x)\text{K}^+\}^- x\text{K}^+$

Зависимость  $\zeta = f(c)$  носит более сложный характер: на участке 0–ИЭТ 1 она аналогична показанной на рис. 12.11 (см. на с. 206), а на участке ИЭТ 1–ИЭТ 2 – на рис. 12.10 (см. на с. 205); при этом на первом участке ионами-коагуляторами являются катионы  $Al^{3+}$ , а на втором – анионы  $Cl^-$ . Таким образом, анионы хлора вначале ведут себя как неиндифферентные, а впоследствии, после переэлектризации электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ), играют роль индифферентных ионов-коагуляторов. Строение СЕГ в изоэлектрических точках имеет вид



Свежие осадки, полученные после коагуляции в обеих ЗК, можно перевести обратно в золь при помощи диссолюционной пептизации; строение СЕГ образующихся дисперсных систем будет иметь следующий вид:



В заключение отметим, что по виду зависимостей  $\varphi_0 = f(c)$ ,  $\zeta = f(c)$  (точнее, по их значениям в изоэлектрических точках) можно легко определить вид коагуляции в той или иной ЗК: при нейтральной коагуляции в ИЭТ оба потенциала становятся равными нулю ( $\varphi_0 = 0$ ,  $\zeta = 0$ ), тогда как при концентрационной коагуляции электрокинетический потенциал в ИЭТ равен нулю, а потенциал поверхности – нет ( $\varphi_0 \neq 0$ ,  $\zeta = 0$ ).

## 12.7. Быстрая и медленная коагуляция. Теория Смолуховского

Под *скоростью коагуляции* ( $\vartheta$ ) понимают изменение частичной концентрации дисперсной фазы ( $v$ ) в единицу времени:

$$\vartheta = - \frac{dv}{dt}. \quad (12.18)$$

Величина скорости коагуляции зависит от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды, концентрации частиц ДФ (частичной концентрации), температуры, а при электролитной коагуляции –

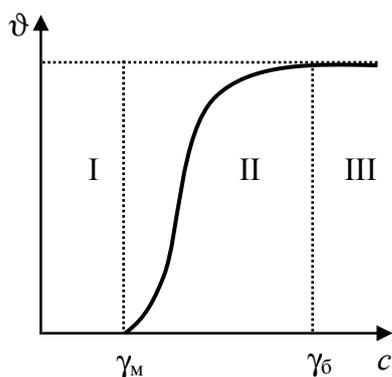


Рис. 12.14. Зависимость скорости коагуляции ( $v$ ) от концентрации ( $c$ ) электролита-коагулятора: I, II и III – области скрытой, медленной и быстрой коагуляции соответственно

и от концентрации электролита-коагулятора. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита-коагулятора приведена на рис. 12.14; как видно, кривую  $v = f(c)$  можно разбить на три участка (области).

Область I – система агрегативно устойчива, поскольку потенциальный барьер высок ( $U^* \gg kT$ ), и частицы дисперсной фазы не могут его преодолеть;  $v \approx 0$ , но, поскольку отдельные частицы ДФ могут, сталкиваясь, слипаться, область называют *областью скрытой коагуляции*.

Область II – *область медленной коагуляции* (система становится агрегативно неустойчивой); при концентрации электролита, отвечающей порогу медленной коагуляции ( $\gamma_m$ ), потенциальный барьер ( $U^*$ ) и электрокинетический потенциал ( $\zeta$ ) частиц ДФ уменьшаются настолько, что наиболее быстрые частицы оказываются в состоянии преодолеть потенциальный барьер и скоагулировать; с увеличением концентрации электролита-коагулятора потенциальный барьер и  $\zeta$ -потенциал снижаются, а скорость коагуляции возрастает ( $v = f(c)$ ).

Область III – *область быстрой коагуляции*; при достижении концентрации электролита, отвечающей порогу быстрой коагуляции ( $\gamma_b$ ), потенциальный барьер уменьшается настолько ( $U^* \approx 0$ ), что любое столкновение частиц ДФ приводит к их слипанию (коагуляции); скорость коагуляции достигает максимального значения и уже не изменяется при увеличении концентрации электролита-коагулятора ( $v \neq f(c)$ ).

**Теория быстрой коагуляции** была разработана польским ученым М. Смолуховским. Основными положениями теории являются следующие: столкновение частиц дисперсной фазы является не только необходимым, но и достаточным условием коагуляции (любое столкновение частиц ДФ приводит к коагуляции); учитываются только парные столкновения частиц ДФ, как наиболее вероятные. Таким образом, кинетику быстрой коагуляции можно описывать как реакцию второго порядка: скорость коагу-

ляции пропорциональна квадрату частичной концентрации частиц ДФ в соответствии с уравнением

$$\vartheta = k_k v^2, \quad (12.19)$$

где  $k_k$  – константа скорости быстрой коагуляции, которая зависит от природы дисперсной фазы, дисперсионной среды и температуры и не зависит от частичной концентрации.

Подставив формулу (12.19) в (12.18), получим уравнение для кинетики быстрой коагуляции в дифференциальной форме

$$\frac{dv}{dt} = -k_k k v^2. \quad (12.20)$$

Разделив в этом уравнении переменные и проинтегрировав его по частям от  $v_0$  при  $t = 0$  до  $v$  в момент времени  $t$ , получим интегральную форму кинетического уравнения для быстрой коагуляции:

$$\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} = k_k t, \quad (12.21)$$

или

$$v = \frac{v_0}{1 + v_0 k_k t}. \quad (12.22)$$

При описании кинетики быстрой коагуляции оказывается удобным использовать *характеристическое время*, или *время половинной коагуляции* ( $\tau_{1/2}$ ) (время, за которое концентрация частиц ДФ уменьшается вдвое). С начальной концентрацией частиц ДФ ( $v_0$ )  $\tau_{1/2}$  связано соотношением

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{v_0 k_k}. \quad (12.23)$$

Подставив выражение (12.23) в формулу (12.22), получим *уравнение Гельмгольца – Смолуховского* для быстрой коагуляции:

$$v = \frac{v_0}{1 + t / \tau_{1/2}}. \quad (12.24)$$

Согласно теории Смолуховского, константа скорости быстрой коагуляции зависит от коэффициента диффузии частиц ДФ

( $D$ ) и расстояния между ними при коагуляции ( $h = 2r$ , где  $r$  – радиус частиц ДФ):

$$k_k = 4\pi hD = 8\pi rD. \quad (12.25)$$

Подставив в формулу (12.25) уравнение Стокса – Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{6\pi\eta N_A r},$$

получим выражение

$$k_k = \frac{4kT}{3\eta} = \frac{4RT}{3\eta N_A}, \quad (12.26)$$

из которого следует, что константа скорости быстрой коагуляции зависит только от температуры и вязкости дисперсионной среды и не зависит от размера частиц дисперсной фазы.

Полученная расчетным путем из уравнения (12.26) константа ( $k_{k, \text{теор}}$ ) характеризует быструю коагуляцию. Если найденное экспериментально значение константы ( $k_{k, \text{эксп}}$ ) меньше теоретического ( $k_{k, \text{эксп}} < k_{k, \text{теор}}$ ), значит, в системе имеет место медленная коагуляция.

# Часть III

## ВИДЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### Раздел 13

### СИСТЕМЫ С ЖИДКОЙ

### ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ

#### 13.1. Суспензии, их классификация и свойства

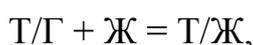
Суспензии, или взвеси порошков в жидкости, в природе, промышленности и сельском хозяйстве, а также в быту имеют исключительное значение, далеко превосходящее значение лиофобных зольей с твердой дисперсной фазой. При достаточно большом содержании влаги к суспензиям относятся почвы и грунты, глиняное тесто, используемое в керамическом производстве, цементные и известковые растворы, применяемые в строительстве. Суспензиями являются взвеси пигментов в органических средах, используемые в качестве масляных красок и цветных лаков, взвеси графита и угля, применяемые при создании центров кристаллизации для предотвращения образования накипи в котлах и т. д. К суспензиям относятся зародыши и мезга кукурузного крахмала, продукты изомеризации жирных кислот, а также пигменты неочищенного растительного масла.

*Суспензии* представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсную фазу образуют частицы твердого тела с размером более сотни нанометров, а дисперсионной средой является жидкость, чаще всего вода. Таким образом, суспензии представляют собой ДС типа Т/Ж (иногда суспензии называют взвесями порошков в жидкостях). Размер частиц ДФ в суспензиях таков, что коллоидные растворы (золи, или высокодисперсные системы) по своей дисперсности ( $10^{-9} \text{ м} < d < 10^{-7} \text{ м}$ ) занимают промежуточное

положение между суспензиями ( $10^{-7} \text{ м} < d$ ) и истинными растворами ( $d < 10^{-9} \text{ м}$ ). Вследствие этого суспензии по своим свойствам отличаются от коллоидных растворов настолько, насколько коллоидные растворы отличаются от истинных. Поскольку размер частиц дисперсной фазы в суспензиях довольно велик, для суспензий практически не выражены броуновское движение и диффузия, однако весьма характерно явление седиментации (в суспензиях с очень мелкими размерами частиц устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие).

Суспензии разделяют на различные группы. В зависимости от природы дисперсионной среды различают **водные суспензии** (ДСр – вода) и **органосуспензии** (ДСр – любая органическая жидкость). Исходя из размеров частиц дисперсной фазы суспензии классифицируют на **грубые** ( $10^{-4} \text{ м} < d$ ), **тонкие** ( $5 \cdot 10^{-7} \text{ м} < d < 10^{-4} \text{ м}$ ) и **мути** ( $10^{-7} \text{ м} < d < 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ ). В зависимости от концентрации частиц дисперсной фазы различают **разбавленные суспензии**, или **взвеси**, и **концентрированные суспензии**, или **пасты**. Взвеси представляют собой свободно-, а пасты – связнодисперсные системы.

Суспензии получают двумя основными способами – **диспергационным** и **конденсационным**. В первом случае либо крупные частицы дисперсной фазы измельчают непосредственно в жидкости (мокрый помол, приводящий к образованию пасты при диспергировании в течение длительного времени) с последующим их разбавлением дисперсионной средой (переход от пасты к взвеси), либо смешивают порошки с дисперсионной средой (например, водой); при этом образование взвеси происходит по следующей схеме:



т. е., по сути, происходит замена дисперсионной среды.

Получение суспензий конденсационными методами аналогично получению зелей, однако в данном случае процесс проводят таким образом, чтобы образующиеся в процессе конденсации частицы ДФ имели достаточно крупный размер ( $10^{-7} \text{ м} < d$ ). Этого добиваются различными способами: например, сливая не разбавленные, а концентрированные растворы, или проводя процесс таким образом, чтобы образование частиц ДФ проходило при малых степенях пересыщения раствора веществом ДФ (именно в этом случае образуются крупные частицы).

Разбавленные суспензии, или взвеси, проявляют разнообразие свойств. К *оптическим свойствам* суспензий относятся поглощение и отражение света; светорассеяние характерно только для мутей, размер частиц которых сопоставим с длинами волн видимого света (350–750 нм). Частицы ДФ в грубых и некоторых тонких суспензиях достаточно велики и могут наблюдаться в обычный оптический микроскоп.

Из *молекулярно-кинетических свойств* для большинства суспензий наиболее выражена седиментация; броуновское движение и диффузия в них проявляются слабо вследствие большого размера частиц. Вместе с тем в мутях, а также близких к ним по размерам частиц ДФ тонких суспензиях ( $d \approx 10^{-7}$ – $10^{-6}$  м) в результате интенсивных тепловых конвекционных потоков, препятствующих оседанию частиц ДФ, устанавливается диффузионно-седиментационное равновесие, вследствие чего распределение частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды в таких системах неравномерно и не меняется со временем.

*Электрокинетические свойства* суспензий аналогичны свойствам гидрозолей; при этом величина электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ) практически важных суспензий варьируется в пределах от –100 до 50 мВ\*. На практике значения  $\zeta$  суспензий чаще всего устанавливают методом электроосмоса (для концентрированной суспензии, или пасты) или при помощи потенциала седиментации (эффекта *Дорна* – для разбавленных суспензий, или взвесей).

*Вязкость* взвесей (низкоконцентрированных свободнодисперсных систем) определяется, главным образом, вязкостью дисперсионной среды, которая, в зависимости от природы образующих ее веществ, может изменяться в широких пределах и для жидкостей и жидкообразных тел составляет от  $10^{-2}$  до  $10^{10}$  Па · с. Введение в систему частиц дисперсной фазы приводит к увеличению ее вязкости; при этом, если распределенные в дисперсионной среде частицы дисперсной фазы имеют изометрическую форму и не взаимодействуют друг с другом, то вязкость системы ( $\eta$ ) возрастает пропорционально объемной доле дисперсной фазы ( $\varphi$ ) в соответствии с *уравнением Эйнштейна*:

---

\* Суспензии с заряженными частицами дисперсной фазы характеризуются высокой кроющей способностью, и их применяют для нанесения покрытий на различные поверхности. Так, грунтовку кузовов автомобилей в последнее время проводят электрофоретическим методом на автоматических линиях автомобилестроительных заводов.

$$\eta = \eta_0(1 + k\phi), \quad (13.1)$$

где  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды;  $k$  – коэффициент, для сферических невзаимодействующих частиц равный 2,5.

Для относительной ( $\eta_{\text{отн}}$ ) и удельной вязкости ( $\eta_{\text{уд}}$ ) уравнение Эйнштейна записывается следующим образом:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + k\phi, \quad (13.2)$$

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_0(1 + k\phi). \quad (13.3)$$

Такую систему можно считать ньютоновской жидкостью. Вязкость такой системы ( $\eta$ ) линейно возрастает при увеличении объемной доли дисперсной фазы ( $\phi$ ) и не зависит от ее степени дисперсности. Если форма частиц значительно отличается от сферической, то система может превращаться в неньютоновскую жидкость, вязкость которой зависит от напряжения сдвига (или от скорости течения). Так, частицы палочкообразной формы ориентируются в потоке, что приводит к уменьшению вязкости системы с увеличением скорости течения.

Формула Эйнштейна не учитывает наличие у частиц поверхностных слоев (адсорбционного, сольватного, двойного электрического). Возрастание вязкости, вызванное наличием таких слоев, называют соответственно *адсорбционным*, *сольватным* и *электровязкостным эффектом*. Поскольку поверхностные слои не изменяют форму частиц, их влияние можно учесть, просто увеличив объемную долю дисперсной фазы на объем слоев. Такой подход иногда используют для определения толщины поверхностных слоев. Обозначив объемную долю слоев через  $\phi_\delta$  и введя обозначение  $K = \phi_\delta / \phi$ , получим уравнение, связывающее вязкость дисперсной системы с объемной долей дисперсной фазы:

$$\eta = \eta_0 [1 + k\phi(1 + K)]. \quad (13.4)$$

Поскольку объем поверхностных слоев линейно связан с удельной поверхностью системы, то вязкость в системе должна расти с увеличением дисперсности системы (при постоянной объемной доле дисперсной фазы). «Объемная доля» ДЭС зависит от величины электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы ( $\zeta$ ). Электровязкостный эффект можно уменьшить при введении в систему электролитов, приводящих к сжатию диффузного

слоя противоионов и, как следствие, к снижению электрокинетического потенциала.

В стесненных условиях (при высоких концентрациях) становится особенно заметной роль стабилизирующих слоев на поверхности частиц дисперсной фазы. Поверхностные слои соседних частиц перекрываются, что вызывает резкий рост сил отталкивания.

При определенных условиях силы притяжения и отталкивания между частицами становятся равны, а при дальнейшем увеличении концентрации частиц дисперсной фазы эти силы продолжают возрастать, оставаясь равными. Расположение частиц на дальних расстояниях фиксируется, что приводит к образованию так называемых *периодических коллоидных структур* (ПКС), для которых характерна высокая упорядоченность частиц в системе. При концентрациях, отвечающих образованию ПКС, резко увеличивается вязкость системы. Если система стабилизируется за счет ДЭС, то ее «разжижения» можно достичь добавлением небольшого количества электролита.

### 13.2. Седиментационная и агрегативная устойчивость суспензий

Ввиду того, что в большинстве суспензий частицы дисперсной фазы велики и не могут участвовать в броуновском движении и диффузии, эти системы (суспензии) являются седиментационно неустойчивыми. Поскольку развитость поверхности частиц ДФ в суспензиях по сравнению с золями невелика, то агрегация частиц ДФ в суспензиях либо отсутствует вообще, либо слабо выражена. Если седиментация частиц ДФ суспензий сопровождается их агрегацией, то на седиментационных кривых появляется перегиб, отвечающий увеличению скорости оседания частиц ДФ за счет увеличения их размеров при агрегации (рис. 13.1).

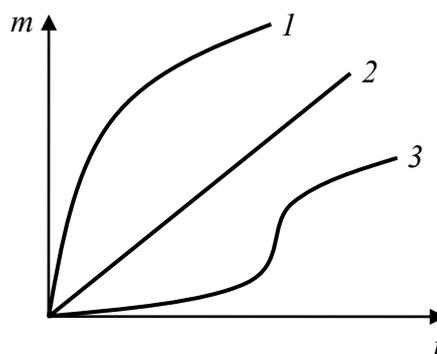


Рис. 13.1. Седиментационные кривые различных суспензий: 1 — монодисперсная суспензия; 2 — полидисперсная суспензия; 3 — седиментация суспензии сопровождается агрегацией

В *агрегативно устойчивых суспензиях* оседание частиц происходит медленно и формируются плотные осадки. Распределение частиц ДФ по объему осадка определяется соотношением между силой тяжести, молекулярным притяжением частиц и силами отталкивания между частицами (именно эти силы обеспечивают агрегативную устойчивость суспензий).

В *агрегативно неустойчивых суспензиях* оседание частиц ДФ происходит значительно быстрее вследствие образования агрегатов. Образующиеся в этом случае осадки являются неплотными, а зачастую – рыхлыми.

Агрегативная устойчивость разбавленных суспензий сходна с агрегативной устойчивостью зелей; при этом по сравнению с зелями суспензии агрегативно более устойчивы из-за того, что межфазная поверхность в них менее развита.

Для достижения агрегативной устойчивости суспензий необходимо выполнение хотя бы одного из условий:

- смачиваемость поверхности частиц ДФ дисперсионной средой;
- наличие в системе стабилизатора.

Так, например, агрегативно устойчивыми являются суспензии кварца ( $\text{SiO}_2$ ) в воде ( $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) (кварц хорошо смачивается водой) или сажи (С) в бензоле ( $\text{C}/\text{C}_6\text{H}_6$ ) (частицы угля хорошо смачиваются бензолом). Сольватная оболочка, образующаяся в этих случаях на поверхности частиц дисперсной фазы, обладает упругими свойствами, что обеспечивает устойчивость частиц к агрегации (рис. 13.2, а, з). Агрегативно неустойчивыми являются суспензии кварца в бензоле ( $\text{SiO}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ ) или сажи в воде ( $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ ) (в обоих случаях наблюдается плохая (недостаточная) смачиваемость частиц ДФ дисперсионной средой) (рис. 13.2, б, д).

Для повышения агрегативной устойчивости в систему добавляют стабилизаторы, в качестве которых могут выступать низкомолекулярные электролиты (электростатический фактор устойчивости), коллоидные поверхностно-активные вещества (ПАВ), а также высокомолекулярные соединения (ВМС).

При использовании ПАВ агрегативная устойчивость суспензий достигается вследствие лиофилизации поверхности частиц ДФ за счет адсорбции на них ПАВ (адсорбционно-сольватный фактор устойчивости). Так, добавление олеата натрия к суспензии кварца в бензоле ( $\text{SiO}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ ) или сажи в воде ( $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ ) приводит к их стабилизации (рис. 13.2, в, е).

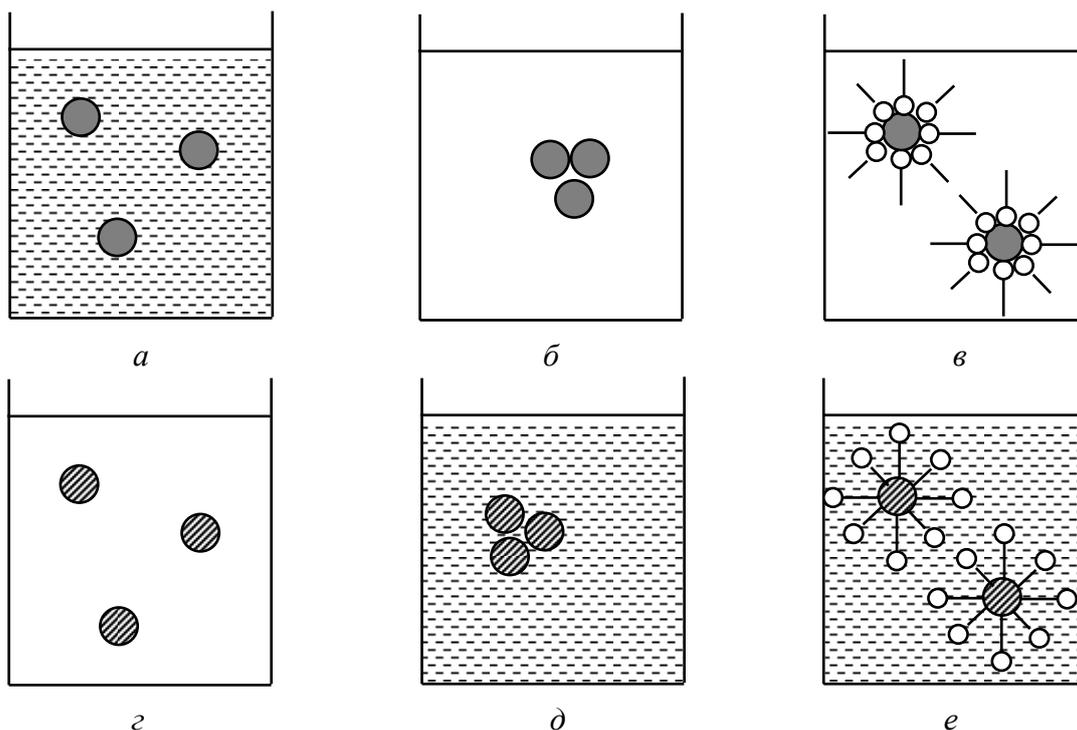


Рис. 13.2. Суспензии кварца ( $\text{SiO}_2$ ) (а–в) и графита (С) (г–е) в воде (а, д, е) и бензоле (б–г). о— — молекула стабилизатора

Поверхностно-активные ВМС отличаются от коллоидных ПАВ тем, что они образуют на поверхности частиц ДФ плотные структуры (действие структурно-механического фактора устойчивости; кроме того, стремление хвостов молекул ВМС к равномерному распределению вокруг частиц ДФ дополнительно стабилизирует систему за счет энтропийного фактора устойчивости). Адсорбция ВМС является, как правило, необратимой. В пищевой промышленности в качестве стабилизаторов применяют различные вещества: лецитин, ланолин, пропанол и т. д.

Уменьшения агрегативной устойчивости суспензий достигают путем *сенсibilизации* под действием ВМС. Под сенсibilизацией понимают снижение агрегативной устойчивости дисперсной системы при добавлении

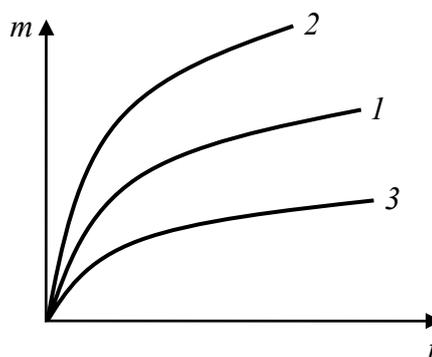


Рис. 13.3. Седиментационные кривые суспензии каолина: 1 – без добавок; 2 – с добавкой 1 об. % метилцеллюлозы; 3 – с добавкой 4 об. % метилцеллюлозы

к ней ВМС. Сенсibilизация обнаруживается при малом содержании в системе макромолекул (происходит связывание отдельных частиц ДФ друг с другом «мостиками», в качестве которых выступают молекулы ВМС); при больших концентрациях ВМС наблюдается стабилизация суспензий (за счет, например, связывания всех частиц ДФ в единый пространственный комплекс). Так, например, метилцеллюлоза сенсibilизирует суспензии каолина или полистирола, если ее содержание в дисперсной системе не превышает 1–2 об. % от дисперсной фазы; в случае, если концентрация метилцеллюлозы выше 4 об. %, она выступает в качестве стабилизатора (см. рис. 13.3 на с. 219).

### **13.3. Методы разрушения разбавленных суспензий**

Разрушения разбавленных суспензий можно добиться различными способами:

1) *механическим воздействием* (использование отстойников, фильтров, центрифуг – методики основаны на седиментационной неустойчивости суспензий и применимы для агрегативно неустойчивых систем); на практике эти методы обычно используют на заключительных стадиях, когда АУ суспензий значительно снижена, а частицы ДФ агрегировали до достаточно больших размеров;

2) *термическим воздействием* (замораживание (с последующим оттаиванием) или высушивание); эти методы требуют больших энергозатрат и, как правило, не применяются в промышленных масштабах, когда необходимо разрушить большие объемы суспензий;

3) *химическим (реагентным) воздействием* за счет снижения электростатического фактора устойчивости (при введении индифферентных электролитов)\* или адсорбционно-сольватного фактора устойчивости (при добавлении к суспензии коллоидного ПАВ), изменения химической природы стабилизатора (например, путем перевода его в труднорастворимое соединение), изменения строения

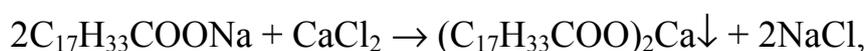
---

\* Подобным образом происходит формирование плодородных дельт многих больших рек – Нила, Тигра, Евфрата, Волги и др. – вследствие того, что частички плодородных почв (гумуса) и ила, присутствующие в речной воде в виде суспензии, при встрече с соленой водой морей и океанов (содержащих большое количество ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.) коагулируют и выпадают в осадок.

адсорбционного слоя на поверхности частиц ДФ суспензий, гетерокоагуляции или сенсibilизации (флокуляции суспензий под действием ВМС);

4) *электрическим воздействием* (применимо для суспензий, частицы которых несут на себе заряд); как и термические, эти методы требуют высоких энергозатрат и специального оборудования, вследствие чего не используются для разрушения больших объемов суспензий.

Изменение химической природы стабилизатора применяется при разрушении стабилизированных коллоидными ПАВ суспензий. Так, например, добавление хлорида кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) в суспензию, частицы дисперсной фазы которой стабилизированы олеатом натрия ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ), приводит к образованию труднорастворимого олеата кальция:



в результате чего в системе снижается концентрация стабилизатора и протекает агрегация частиц ДФ, сопровождающаяся их седиментацией.

Не изменяя химическую природу стабилизатора, можно изменить строение адсорбционного слоя на поверхности частиц суспензии. Например, можно уменьшить смачиваемость частицы дисперсионной средой, образовав на ней второй слой молекул ПАВ, противоположно ориентированных. Если суспензия стабилизирована амфолитным ПАВ, то эффективным является приближение рН среды к его изоэлектрической точке.

Для разрушения суспензий с заряженными частицами ДФ широко используют гетерокоагуляцию; так, если в исходной суспензии частички заряжены положительно, то эффективным будет добавление к суспензии многозарядных анионов (в виде хорошо растворимых солей). Если частицы ДФ суспензии заряжены отрицательно, то разрушение суспензии можно вызвать добавлением к ней солей алюминия или железа; при гидролизе этих солей образуются положительно заряженные золи гидроксидов алюминия или железа, вызывающие взаимную коагуляцию (гетерокоагуляцию) отрицательных частиц ДФ суспензии.

Эффективным методом понижения АУ суспензий, как упоминалось выше, является их сенсibilизация (обработка ВМС). В качестве флокулянтов обычно используют линейные полимеры с длиной

цепочки до 1 мкм, несущие полярные группы на обоих концах цепи. Примерами флокулянтов являются ПАА, ПВС, ПЭИ. Установлено, что лучше всего флокулянт вносить дробно в виде двойной добавки, т. е. вся доза флокулянта первоначально добавляется к половине объема суспензии, а через некоторое время полученную смесь приливают ко второй половине объема суспензии.

### **13.4. Пасты, их свойства, устойчивость и разрушение**

Пасты представляют собой высококонцентрированные суспензии, обладающие *структурой*, под которой в данном случае понимают пространственную сетку, образованную частицами дисперсной фазы, в петлях которой находится дисперсионная среда.

Пасты занимают промежуточное положение между порошками и разбавленными суспензиями. Соответственно, пасты можно получить двумя способами:

– растирая порошок в вязкой жидкости (так, некоторые виды зубных паст готовят путем смешивания мела с вязкой жидкостью, полученной путем варки крахмала в водном растворе глицерина с добавлением небольшого количества ПАВ);

– путем седиментации (или частичного высушивания) разбавленной суспензии.

Определяющей характеристикой пасты, независимо от способа получения, является наличие в ней структурно-пространственного каркаса, образованного сцепившимися между собой частицами ДФ. Минимальную концентрацию ДС, при которой в ней возникают такие структуры, называют **критической концентрацией структурообразования** (ККС). Возможность структурообразования определяется соотношением между силой тяжести, действующей на частицу (за вычетом силы Архимеда), и силой сцепления ее с соседними частицами. Чем больше преобладание сил сцепления над силой тяжести, тем более прочная структура может образоваться в дисперсной системе.

На структурообразование влияют следующие факторы:

1) *агрегативная устойчивость разбавленной суспензии* (предшественника пасты); в агрегативно устойчивых суспензиях в результате седиментации образуются компактные осадки с упаков-

кой частиц, близкой к плотнейшей; силы сцепления между частицами в контакте близки к нулю, поэтому межчастичные связи практически отсутствуют; в таких осадках структура не образуется или очень непрочна;

2) *концентрация частиц дисперсной фазы суспензии*; зависимость структурообразования от концентрации частиц ДФ носит сложный характер и может быть разбита на три области: в области малых концентраций суспензия является *бесструктурной*; в области средних концентраций (меньших, чем ККС) в системе появляются отдельные структурные элементы (агрегаты), не связанные между собой, и ДС можно описывать как *структурированную жидкообразную систему* ( $p_T = 0$ ); в области больших концентраций (превышающих ККС) суспензии (пасты) характеризуются пределом текучести ( $p_T > 0$ ), т. е. в них появляется и развивается структура, и ДС можно относить к *структурированным твердообразным системам*;

3) *влияние размеров частиц (степени дисперсности) ДФ*; структурирование интенсифицируется при уменьшении размеров частиц дисперсной фазы, однако при переходе в область частиц коллоидного размера ( $d < 10^{-7}$  м) вследствие интенсификации броуновского движения и диффузии происходит обратный структурообразованию процесс – *самопроизвольное диспергирование системы, или ее дезагрегация*;

4) *влияние формы частиц*; чем сильнее выражена анизометрия частиц ДФ и образованных ими агрегатов, тем при меньшей концентрации частиц в системе появляется предел текучести и в ней возникает структура\*.

Потому как пасты представляют собой структурированные системы, то для них определяющими являются их структурно-механические свойства, характеризующиеся такими параметрами, как *вязкость, упругость и пластичность*. С позиций реологии пасты относятся к упруговязкопластическим телам. Поскольку пасты представляют собой коагуляционные структуры, то их

---

\* Так, у суспензии кизельгура (мягкая горная порода), частицы которого имеют форму пленкоподобных пластинок неправильной формы, предел текучести наблюдается уже при концентрации ~3 об. %. Нитевидные молекулы органических веществ, особенно с полярными группами, образуют твердоподобные структуры в водной среде при очень малых концентрациях (~0,1 об. % для агар-агара и ~0,5 об. % для желатина).

механические свойства определяются, главным образом, механическими свойствами межчастичных жидких прослоек и обуславливаются совокупностью двух различных основных причин:

- молекулярным сцеплением частиц ДФ в местах контакта (там, где толщина прослоек дисперсионной среды между ними минимальна; в предельном случае возможен полный фазовый контакт); коагуляционное взаимодействие частиц вызывает образование структур с выраженными обратимыми упругими свойствами;
- наличием тончайшей пленки дисперсионной среды в местах контакта между частицами.

Для паст, как и для любых коагуляционных структур, характерны следующие свойства: невысокая механическая прочность (обусловленная низкой прочностью коагуляционного контакта –  $<10^{-10}$  Н), тиксотропия, синерезис, ползучесть, пластичность и набухание.

**Тиксотропия** паст имеет большое практическое значение. Тиксотропные свойства бентонитовых глин обуславливают их применение как основного компонента буровых промышленных растворов в нефтедобывающей промышленности. При работе бура такие растворы ведут себя как типичные жидкости; если происходит внезапная остановка бура (в частности, в случае необходимости удаления труб) и возникает опасность быстрого оседания (седиментации) выбуренной породы, что может вызвать заклинивание бура, то тиксотропные свойства высокодисперсной глинистой суспензии обеспечивают возникновение коагуляционной структуры, удерживающей в своей сетке частицы породы и тем самым препятствующей ее оседанию. При возобновлении работы бура коагуляционная структура быстро разрушается, и система вновь приобретает жидкоподобные свойства.

**Синерезис** обусловлен нарастанием числа и прочности контактов между частицами ДФ с течением времени; в результате этого процесса могут возникать соединяющие отдельные частицы кристаллизационные «мостики», а в предельных случаях ДС может превращаться в монолитное тело. Иначе говоря, коагуляционная структура с течением времени может переходить в конденсационно-кристаллизационную с «выжиманием» жидкости. На практике превращение пасты (КС) в монолитное твердое тело (ККС) провоцируют и ускоряют путем высушивания, прессовки и спекания (получение гончарных изделий и другой керамики). Отрицательная роль синерезиса часто проявляется в том, что при хранении продукт мо-

жет ухудшать свое качество или даже становиться полностью непригодным. Так, при длительном хранении зубной пасты в результате синерезиса выделяется часть жидкости и образуются комки, что делает пасту негодной к использованию.

Пасты, частицы ДФ которых связаны сильно, набухают незначительно. Если связи между частицами слабые, то при *набухании* структура пасты может разрушаться, а система переходить в разбавленную суспензию. Набухание пасты с прочной структурой приводит к ее пластификации, т. е. к резкому понижению прочности, сопровождающемуся, однако, возрастанием пластических свойств пасты.

В отличие от взвесей (разбавленных суспензий) пасты (высококонцентрированные суспензии) *седиментационно устойчивы* вследствие фиксации положения частиц ДФ в сплошной пространственной структурной сетке в результате возникновения коагуляционных (или атомных) контактов между частицами.

*Агрегативная устойчивость* паст в классическом понимании этого понятия отсутствует. Для паст этот термин используют, чтобы оценить способность последних сохранять неизменной во времени свою пространственную структуру (в первую очередь, толщину прослоек жидкости и прочность контактов в структурной сетке).

В качестве *стабилизаторов* паст применяют анионные коллоидные ПАВ, неионогенные коллоидные ПАВ и поверхностно-активные полимеры, при этом в первую очередь реализуются адсорбционно-сольватный и структурно-механический факторы устойчивости (адсорбция ПАВ приводит к уменьшению межфазного натяжения, а образование структур из длинноцепочечных радикалов в адсорбционном слое придает упругость и механическую прочность оболочке). Смесь анионоактивного и неионогенного ПАВ обладает *синергетическим эффектом* вследствие образования смешанного адсорбционного слоя, что увеличивает вклад адсорбционной и структурной составляющих факторов механического барьера. Если стабилизатор является ионогенным веществом, то устойчивость паст повышается также за счет электростатического фактора из-за образования ДЭС на поверхности частиц дисперсной фазы.

Разрушение пространственных структур в пастах представляет собой достаточно сложный процесс, поскольку по мере увеличения

степени разрушения существенно изменяется сам механизм распада структуры. Обычно выделяют три основных этапа разрушения структуры:

1) разрушение сплошной пространственной сетки с распадом структуры на отдельные агрегаты;

2) разрушение агрегатов, сопровождающееся уменьшением их размеров и ростом числа как агрегатов, так и отдельных частиц;

3) предельное разрушение структуры при полном отсутствии агрегатов из частиц.

Для разрушения паст используют следующие воздействия: механическое помешивание; вибрация, причем более эффективной является поличастотная вибрация с частотами от 10 Гц до 10 кГц; ультразвук; нагревание; электрические и магнитные поля; изменение природы поверхности частиц ДФ (обычно путем добавления в систему коллоидных ПАВ). Зачастую механические и вибрационные воздействия сочетают с ультразвуковыми или тепловыми.

### 13.5. Дисперсионный анализ

Под *дисперсионным анализом* понимают совокупность методов измерения (определения) размеров частиц дисперсной фазы (ДФ) (соответственно, их дисперсности и удельной поверхности). Методы дисперсионного анализа можно условно разбить на три группы.

1. Методы, основанные на определении размеров отдельных частиц дисперсной фазы (с последующей статистической обработкой большого числа измерений):

– *оптическая микроскопия* (частицы размером  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  м);

– *электронная микроскопия* (частицы размером  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  м);

– *ультрамикроскопия* (рассеяние света отдельными частицами размером от 2 до 500 нм);

– *измерение светового потока при пропускании суспензии через тонкий канал* (размеры частиц от 5 до 500 мкм);

– *электрические методы* (частицы размером  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  м).

2. Методы, которые базируются на механическом разделении дисперсной системы (ДС) на отдельные классы (фракции) по крупности (дисперсности) частиц с последующим анализом отдельных классов (фракций):

– *ситовый анализ* (частицы размером  $5 \cdot 10^{-5}$ – $10^{-2}$  м);

– *разделение* частиц на фракции в потоке газа или жидкости (частицы размером  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  м).

3. Методы, основанные на изучении свойств ансамбля частиц (дисперсной системы в целом):

– *седиментационный анализ* в различных вариациях (частицы размером от  $10^{-7}$  м и более: седиментометр Фигуровского позволяет определить размеры частиц от  $10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  м, использование центрифуг снижает предел до  $10^{-7}$  м, а ультрацентрифуг – до  $10^{-9}$ – $10^{-7}$  м);

– *нефелометрия* (частицы размером  $10^{-9}$ – $10^{-6}$  м);

– *турбидиметрия* (частицы размером  $10^{-9}$ – $10^{-7}$  м);

– *адсорбционные методики* (определение размеров частиц через удельную поверхность дисперсной фазы) (частицы размером  $10^{-8}$ – $10^{-5}$  м);

– *порометрия* (для пористых тел) (поры размером  $10^{-9}$ – $10^{-6}$  м);

– *газопроницаемость* (для пористых тел) (поры размером  $10^{-9}$ – $10^{-6}$  м).

В ряде случаев дисперсность порошков определяют по скорости их растворения, теплофизическим, магнитным и другим характеристикам системы, связанным с размером частиц ДФ или величиной межфазной поверхности.

Во всех упомянутых методах дисперсионного анализа обычно получают интегральную характеристику, позволяющую судить о некоторых средних параметрах системы. В некоторых случаях удастся определить также дифференциальную (и интегральную) функции распределения числа частиц (их объема, массы) по размерам.

### **13.6. Эмульсии, их классификация, свойства и применение**

*Эмульсиями* называют микрогетерогенные системы, состоящие из двух взаимонерастворимых жидкостей, распределенных одна в другой в виде капелек (ультрамикрогетерогенные системы типа Ж/Ж также относятся к эмульсиям, однако ввиду малого размера частиц дисперсной фазы ( $10^{-7}$  м  $< d < 10^{-9}$  м) эти системы чаще рассматривают вместе с другими высокодисперсными системами, т. е. *золями*).

Эмульсии обычно классифицируют по двум признакам:

1) в зависимости от *концентрации* дисперсной фазы ( $\varphi_d$ ): *разбавленные* ( $\varphi_d < 0,1$  об. %), *концентрированные* ( $0,1$  об. %  $< \varphi_d < 74$  об. %) и *высококонцентрированные (желатинированные)* ( $74$  об. %  $< \varphi_d$ )\*;

2) исходя из *полярности* дисперсной фазы и дисперсионной среды: эмульсии I рода (или *прямые*) – М/В и эмульсии II рода (или *обратные*) – В/М\*\*.

В прямых эмульсиях капельки неполярной жидкости (масла) распределены в воде, в обратных – капельки полярной жидкости (воды) распределены в масле.

Тип эмульсии можно определить экспериментально. Для этой цели к эмульсии добавляют некоторое количество жидкости, составляющей одну из фаз. Если эмульсия легко разбавляется, значит, добавляемая жидкость проникает в непрерывную часть системы, которая и будет дисперсионной средой. Иначе говоря, прямые эмульсии разбавляются полярной жидкостью (водой), обратные – неполярной (маслом). Определить тип эмульсии можно также при помощи красителя, растворимого только в одной из фаз. Если краситель растворяется в ДСр, то вся система окрашивается в цвет этого красителя, если в ДФ – то окрашиваются мелкие капли, что можно заметить при помощи микроскопа. К используемым на практике водорастворимым красителям относятся метиловый оранжевый и бриллиантовый синий, к маслорастворимым (жирорастворимым) – фуксин и судан III. Кроме того, электропроводность прямых эмульсий, как правило, значительно выше, чем обратных.

Значительная часть эмульсий относится к средне- и грубодисперсным системам, размеры частиц дисперсной фазы которых превышают 1 мкм. Майонез, например, представляет собой концентрированную прямую эмульсию ( $\varphi_d = 40\text{--}70$  об. %) в воде с размером жировых шариков от 1 до 10 мкм.

В настоящее время все большее значение приобретают **микроэмульсии**; дисперсная фаза таких эмульсий состоит из набухших

---

\* При  $\varphi_d < 0,1$  об. % расстояние между частицами ДФ намного больше их размера и эти системы являются свободнодисперсными; концентрация 74 об. % отвечает плотной упаковке жестких шаров одинакового размера, системы с такой и более высокой концентрацией частиц ДФ являются связнодисперсными структурированными системами (и по многим свойствам подобны гелям).

\*\* Любую полярную жидкость принято обозначать буквой «В» (вода), а неполярную – буквой «М» (масло).

мицелл коллоидных ПАВ (по этой причине микроэмульсии называют также *мицеллярными эмульсиями*). Размер мицелл в таких эмульсиях колеблется в пределах 10–100 нм, что отвечает высокодисперсным системам. Как правило, микроэмульсии термодинамически устойчивы, а их концентрация может достигать 50 об. %, что соответствует концентрированным эмульсиям.

Основными характеристиками, определяющими свойства эмульсий, являются *дисперсность* эмульсии, ее *устойчивость* во времени, а также *концентрация* частиц дисперсной фазы.

Дисперсность эмульсии определяется размерами частиц дисперсной фазы; если эмульсия полидисперсна, то для ее характеристики необходимо указать распределение частиц по размерам (чаще всего в виде гистограммы).

Устойчивость эмульсий во времени обычно характеризуют, указывая *скорость расслоения* эмульсии, а также *время жизни* отдельных капель в контакте с другими. Скорость расслоения эмульсии определяют, измеряя высоту (объем) отслоившейся фазы через определенные промежутки времени после получения эмульсии. Время жизни отдельных капель определяют путем микроскопических наблюдений за каплей, помещенной на межфазную границу. Так, например, каплю масла подводят к границе раздела М/В со стороны воды и измеряют промежуток времени, через который она сольется с фазой масла.

Разбавленные эмульсии обычно тонкодисперсны и по свойствам близки к лиофобным золям. Для них характерны броуновское движение, диффузия, светорассеяние и т. д., и они являются *седиментационно устойчивыми*. Агрегативная устойчивость таких эмульсий, как и лиофобных зольей, определяется наличием диффузных электрических слоев, а коагуляция под действием электролитов подчиняется правилу Шульце – Гарди. Примерами разбавленных эмульсий являются конденсат отработанного пара в паровой машине (ДФ являются мельчайшие капельки машинного масла), а также сырая нефть, в которой капельки воды образуют обратную эмульсию.

Высококонтрированные эмульсии по своим свойствам близки к структурированным коллоидным системам – *гелям*. Когда концентрация капель приближается к 100%, дисперсионная среда принимает вид очень тонких прослоек жидкости – *эмульсионных пленок*. Такие эмульсии по структуре аналогичны жидким

пенам (см. подразд. 13.8), а их свойства определяются, в основном, свойствами эмульсионных пленок, стабилизированных эмульгаторами.

Капли в концентрированных эмульсиях обычно достаточно крупные и различимы в оптический микроскоп. Эти эмульсии *седиментационно неустойчивы*; капли ДФ вследствие высокой концентрации находятся в постоянном контакте и легко коалесцируют. Устойчивость концентрированных эмульсий полностью зависит от наличия, природы и концентрации эмульгатора.

Агрегативная устойчивость эмульсий представляет собой их способность противостоять коалесценции, т. е. сохранять постоянными во времени размеры частиц капель дисперсной фазы. К основным факторам устойчивости эмульсий относятся *электростатический, адсорбционно-сольватный и структурно-механический*.

Образование вокруг капель эмульсии ДЭС приводит к возникновению за счет электростатического фактора устойчивости потенциального барьера, препятствующего сближению частиц до расстояний, на которых может начаться коалесценция капель. Данный фактор является существенным для эмульсий, стабилизированных ионогенными коллоидными ПАВ и полиэлектролитами.

Эмульгаторы, адсорбируясь на поверхности капель, уменьшают поверхностное натяжение на межфазной границе «капля – ДСр» за счет адсорбционно-сольватного фактора и делают систему более устойчивой. Если в роли эмульгаторов выступают коллоидные ПАВ, то возникающая оболочка является структурированной.

Образующийся на поверхности капель слой молекул эмульгатора, обладающий повышенной вязкостью и упругостью, препятствует слиянию капель за счет структурно-механического фактора. Данный фактор играет решающую роль, если эмульгатором является ВМС или неионогенный коллоидный ПАВ.

Эмульсии находят разнообразное применение в различных областях промышленности, в том числе при производстве продуктов питания. К эмульсиям относятся молоко, сливки, сливочное масло, сметана, маргарин (т. е. жиросодержащие продукты питания).

В состав *молока* (эмульсия типа М/В) входят жидкие и отчасти твердые жиры, представляющие собой дисперсную фазу, а дисперсионной средой является вода, в которой растворены белки, соли и сахара. *Сливки* по сравнению с молоком представляют со-

бой более концентрированные эмульсии. *Маргарин* – это высококонцентрированная эмульсия типа В/М, в которой в качестве дисперсной фазы выступает вода, а дисперсионной средой служит очищенный от примесей пищевой жир (гидрогенизованные и частично отвержденные жиры глицерина и непредельных кислот). Кроме того, компонентами маргарина выступают витамины, красители и другие вещества. *Сливочное масло* является высококонцентрированной структурированной системой и представляет собой пример множественной эмульсии (это одновременно прямая (М/В), причем в большей степени, и обратная (В/М), но в меньшей степени, эмульсия). Уникальные вкусовые характеристики сливочного масла, отличающие его от даже самых высококачественных маргаринов, обусловлены именно его особой микроструктурой. *Майонез* представляет собой концентрированную эмульсию растительного (оливкового, подсолнечного и др.) масла в воде (прямая эмульсия), в которой дополнительно содержатся уксус, сахар, специи, горчица, а также яичный желток.

Эмульсии играют значительную роль в жизнедеятельности человеческого организма. В состав крови входит эмульсия, дисперсной фазой которой являются эритроциты (дисперсионная среда – вода), а в качестве эмульгаторов выступают различные белки. Жиры являются необходимой составной частью рациона человека, однако они нерастворимы в воде и могут быть усвоены человеком только в эмульгированном состоянии.

Молоко и другие молочные продукты являются эмульсиями и дополнительного эмульгирования не требуют (добавление в товарное молоко эмульгаторов имеет своей целью удлинение сроков хранения молока без его отстаивания). Растительное масло и животные жиры эмульсий в водной среде сами не образуют, и для усвоения организмом должны быть переведены в эмульгированное состояние. Это осуществляется вначале в желудке, а затем в двенадцатиперстной кишке. В качестве эмульгатора выступает желчь, в состав которой входят желчные кислоты – монокарбоновые оксикислоты (класс стероидов). При относительно высоких значениях рН (8,0–8,5) образуются соли желчных кислот, выступающие в роли эмульгаторов и снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз «вода – растительное масло» («вода – животный жир») в сотни раз, до значений ниже критического, в результате чего система из лиофобной превращается в лиофильную. Таким

образом, в желудке происходит предварительное диспергирование жира, а образование устойчивой эмульсии завершается в кишечнике. Диспергированию жира и образованию эмульсий способствуют перистальтические сокращения кишечника.

Эмульсиями являются многие лекарственные препараты, причем для перорального введения лекарств их обычно готовят в виде прямых (М/В), а при введении препаратов через кожу – в виде обратных (В/М) эмульсий. Значительная часть *косметических препаратов* (кремы, мази и т. д.) представляют собой обратные эмульсии.

Эмульгирование в промышленности имеет место при обезвоживании сырой нефти, производстве нефтепродуктов и очистке нефтяных емкостей, получении асфальтовых смесей и переработке натурального каучука, производстве кинофотоматериалов, получении консистентных смазок и смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), а также в ряде других процессов.

Для склеивания и проклеивания бумаги, импрегнирования тканей, приготовления кожзаменителей (искусственных кож) используют синтетические лаки, представляющие собой эмульсии синтетического каучука и смолы. Для окрашивания часто применяют эмульсионные (водно-эмульсионные, водно-дисперсионные) краски, которые, в отличие от масляных и других, нетоксичны, пожаро- и взрывобезопасны.

В промышленных условиях иногда приходится вести борьбу с эмульсиями. Так, это необходимо при обезвоживании сырой нефти (разрушение обратной эмульсии В/М), в бумажной и кожевенной промышленности для предотвращения осаждения капель дисперсной фазы на волокне и т. д.

### **13.7. Способы получения и разрушения эмульсий**

Получают эмульсии *конденсационными* (конденсация из паров или замена растворителя) или *диспергационными* методами (механическое диспергирование – прерывистое встряхивание, использование смесителей (блендеров) или гомогенизаторов; эмульгирование ультразвуком или электрическими методами).

Эмульсию можно получить, используя монодисперсный аэрозоль, полученный конденсационным методом. Для этого в слегка пересыщенный пар вводят мелкие ( $d \approx 10^{-8}$  м) частицы и позволяют центрам каплеобразования расти в течение некоторого времени. В результате образуется практически монодисперсный туман, при пропускании которого в дисперсионную среду получают эмульсию.

В методе «замены растворителя» вещество, которое в будущей эмульсии должно составлять ДФ, растворяют в «хорошем» растворителе с образованием истинного раствора. Если затем в полученный раствор ввести другой растворитель («плохой», в котором вещество ДФ растворяется очень плохо), то растворенное вещество будет объединяться в капли, образуя эмульсию. Так, если к истинному раствору бензола в этаноле добавить воду, то образуется прямая эмульсия, дисперсной фазой которой являются капли бензола (точнее, насыщенный раствор этанола в бензоле), а дисперсионной средой – раствор этанола в воде. Процесс легко фиксируется визуально, поскольку капельки бензола, в отличие от молекул, рассеивают и отражают свет, что проявляется в опалесцировании образующейся эмульсии.

Диспергационные методы, в зависимости от вида работы, совершаемой над грубодисперсной системой, разделяют на три группы. Работа, затрачиваемая при **механическом диспергировании**, сводится к встряхиванию, смешению, гомогенизации, выдавливанию сплошных жидкостей, одна из которых содержит эмульгатор.

При этом **метод прерывистого встряхивания** дает возможность получить эмульсии с размером капель 50–100 мкм, а применение **смесителей** и **гомогенизаторов** позволяет снизить размер капель до 0,2 мкм. Гомогенизатор представляет собой устройство, в котором диспергирование жидкости достигается пропусканием ее через малые отверстия под высоким давлением; **гомогенизированное молоко** имеет размер капель ~0,2 мкм и не отстаивается.

**Эмульгирование ультразвуком** ( $\nu = 1,5 \cdot 10^3 - 10^9$  Гц; для эмульгирования необходим ультразвук большой мощности, причем наиболее эффективной является область частот 20–50 кГц) весьма перспективно, хотя в промышленности пока не находит широкого применения.

К *электрическим методам* эмульгирования относится способ электрического «дробления», заключающийся в следующем. Диспергируемую жидкость помещают в сосуд, который заканчивается капиллярной воронкой, соединенной с положительным полюсом источника высокого напряжения. Сосуд вставляют в большую круглодонную колбу, заполненную жидкостью, которая будет служить дисперсионной средой в получаемой эмульсии. На дне колбы размещают заземленный металлический электрод. Образующиеся при истечении из капилляра мелкие капли, попадая в находящуюся в колбе жидкость, образуют эмульсию. Изменяя величину приложенного напряжения и регулируя зазор между капилляром и жидкостью, можно получать эмульсии с определенным размером частиц ДФ (обычно в интервале 1–10 мкм). При добавлении в систему эмульгатора таким методом можно получать устойчивые эмульсии типов М/В и В/М с концентрацией ДФ до 30 об. %.

Преимущества электрических методов заключаются в высокой монодисперсности образующихся эмульсий, причем расход эмульгатора при получении этими методами как прямых, так и обратных эмульсий значительно ниже, чем при использовании других методов. Основным недостатком электрических методов является то, что с их помощью нельзя эмульгировать высоковязкие жидкости.

*Самопроизвольное эмульгирование (диспергирование)* наблюдается при условии, что межфазное поверхностное натяжение снижается до значений меньше критического (обычно  $\sigma_{кр} \approx 0,1 \text{ мДж/м}^2$ ), что возможно либо при добавлении в систему очень сильного понизителя поверхностного натяжения (коллоидного поверхностно-активного вещества (ПАВ): самопроизвольное диспергирование жидких жиров в кишечнике под действием таурохолатата), либо при температурах, близких к критической температуре взаимного растворения жидкостей (*критические эмульсии*). Образующиеся в результате самопроизвольного диспергирования эмульсии являются *лиофильными ДС*, они термодинамически устойчивы, поскольку избыток свободной поверхностной энергии, возникающей при образовании капель, компенсируется за счет *энтропийного фактора* – стремления вещества к равномерному распределению в объеме всей дисперсной системы.

Условие самопроизвольного диспергирования (критерий Ребиндера – Шукина) выглядит следующим образом:

$$\sigma d^2 < bkT, \quad (13.5)$$

где  $\sigma$  – межфазное поверхностное натяжение;  $d$  – размер образующихся частиц дисперсной фазы;  $b$  – коэффициент, учитывающий форму частиц и изменение энтропии системы за счет диспергирования ( $b = 15-30$ );  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

Для самопроизвольного образования эмульсий с размером капель порядка  $10^{-8}$  м межфазное поверхностное натяжение должно быть снижено до значений менее  $0,1$  мДж/м<sup>2</sup> (при комнатной температуре).

Уменьшение межфазного поверхностного натяжения может произойти в результате адсорбции на межфазной поверхности ПАВ. Именно благодаря ПАВ, являющихся компонентами желчи\*, происходит самопроизвольное диспергирование жиров в кишечном тракте животных и человека (нарушение деятельности желчного пузыря, приводящее к снижению количества выделяющейся из него в процессе питания желчи, сильно ограничивает способность организма усваивать (переваривать) жиры).

Обычные эмульсии являются лиофобными дисперсными системами, они термодинамически неустойчивы, и, чтобы придать им хотя бы относительную устойчивость, используют специальные вещества, называемые эмульгаторами. Практически все эмульсии получают только в присутствии эмульгаторов, которые добавляют в систему на самых начальных стадиях процесса эмульгирования.

В качестве эмульгаторов (стабилизаторов) могут выступать неорганические электролиты и коллоидные ПАВ, ВМС, а также порошки.

Электролиты могут использоваться в качестве стабилизаторов эмульсий за счет того, что вследствие их адсорбции на межфазной поверхности (В/М или М/В) образуется ДЭС, что приводит к уменьшению межфазного поверхностного натяжения и увеличению устойчивости системы за счет электростатического фактора. Так, например, добавление небольшого количества тиоцианата

---

\* Система таурохолат (желчная соль) – моноглицеридолеиновая кислота при  $6,0 < \text{pH} < 8,5$  действительно обладает очень низким значением поверхностного натяжения ( $\sigma < 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup>), при котором может происходить самопроизвольное эмульгирование.

калия KNCS к смеси «вода – масло» позволяет получить разбавленную прямую эмульсию с небольшим временем жизни. Относительная устойчивость эмульсии обусловлена возникновением ДЭС на водной стороне межфазной поверхности за счет избирательной адсорбции анионов  $SCN^-$ , а малое время жизни – низкой плотностью поверхностного заряда. Этот тип стабилизации довольно слаб для получения эмульсий нужной концентрации с достаточным временем жизни.

Действие коллоидных ПАВ основано на *адсорбционно-сольватном факторе* устойчивости ДС: при адсорбции ПАВ на межфазной поверхности снижается межфазное поверхностное натяжение, что вызывает повышение устойчивости системы и уменьшает ее склонность к коагуляции (коалесценции). Стабилизирующее действие ПАВ определяется *правилом Банкрофта*, согласно которому при эмульгировании системы дисперсионной средой становится та из жидкостей, в которой молекулы ПАВ лучше растворимы. Ориентирование ПАВ в эмульсиях следует *правилу* уравнивания полярностей *Рибиндера*: полярные группы ПАВ обращены к полярной фазе (воде), а неполярные радикалы – к неполярной (маслу).

Эффективность эмульгатора тем выше, чем больше сродство полярной и неполярной частей его молекул к соответствующим фазам эмульсии. Так, например, эффективными эмульгаторами прямых эмульсий являются натриевые соли жирных органических кислот (мыла), содержащие в радикале 8–10 атомов углерода, а также алкилсульфаты, алкилсульфонаты и т. д. В ряду жирных кислот лучшими эмульгаторами выступают лауриновая ( $C_{11}H_{20}COOH$ ) и миристидиновая ( $C_{13}H_{27}COOH$ ) кислоты, дающие, согласно правилу Траубе, наибольшее понижение поверхностного натяжения по сравнению с предшествующими членами гомологического ряда.

В кулинарии в качестве эмульгаторов используют естественные природные продукты, содержащие ПАВ: молотый перец, горчицу, яичные желтки и др. В пищевой промышленности для этих целей обычно применяются синтетические ПАВ: олеаты, пропанол, моноглицериды жирных кислот, сахароглицериды и др.

Количественно эффективность эмульгатора характеризуют при помощи *гидрофильно-липофильного баланса* (ГЛБ), который определяется соотношением между гидрофильной и гидрофобной частями молекулы ПАВ и может быть рассчитан по формуле

$$\text{ГЛБ} = \sum_{\text{гидро}} \text{ГЛБ}_г + \sum_{\text{липо}} \text{ГЛБ}_л, \quad (13.6)$$

где ГЛБ<sub>г</sub>, ГЛБ<sub>л</sub> – гидрофильные и липофильные показатели соответственно гидрофильных и липофильных группировок в молекуле стабилизатора (эмульгатора).

Согласно *Гриффину*, значения гидрофильных показателей составляют 21,1 и 19,1 для гидрофильных (липофобных) групп –COOK и –COONa, 2,4 – для группы –COOH, 1,9 – для гидроксильной группы –OH и 1,3 – для кетонной группы =O. Для липофильных (гидрофобных) групп =CH–, –CH<sub>2</sub>– и –CH<sub>3</sub> значения липофильных показателей одинаковы и составляют 0,475. Подсчитав количество гидро- и липофильных групп в молекуле эмульгатора, определяют его ГЛБ-показатель, в зависимости от величины которого эмульгатор может играть различную роль.

Так, обратные эмульсии (В/М) стабилизируют эмульгаторы, ГЛБ которых изменяется от 3 до 6; при значениях ГЛБ 8–13 эмульгатор стабилизирует прямые эмульсии (М/В). Вещества, ГЛБ которых составляет 7–9, являются хорошими смачивателями. ПАВ с ГЛБ 13–15 обладают хорошим моющим действием и используются как компоненты *синтетических моющих средств* (СМС).

Другой количественной характеристикой эмульгаторов является их *гидрофильно-олеофильное соотношение* (ГОС), которое по *Круглякову* определяют как

$$\text{ГОС} = \frac{W_{\text{М/В}}}{W_{\text{В/М}}}, \quad (13.7)$$

где  $W_{\text{М/В}}$ ,  $W_{\text{В/М}}$  – работы переноса полярной части молекулы ПАВ из масла в воду и неполярной части молекулы ПАВ из воды в масло соответственно.

Работы переноса ( $W_{\text{М/В}}$  и  $W_{\text{В/М}}$ ) близки по величине к работам адсорбции ПАВ из неполярной ( $W_{\text{М}}$ ) и полярной фаз ( $W_{\text{В}}$ ), поэтому значение ГОС можно также найти по формуле

$$\text{ГОС} = 1 + \frac{RT \ln K_{\text{В/М}}}{W_{\text{В}}}, \quad (13.8)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $K_{\text{В/М}}$  – коэффициент распределения ПАВ между полярной (В) и неполярной (М) жидкостями.

Если значения ГОС ПАВ невелики ( $\text{ГОС} < 0,65$ ), то такие ПАВ могут выступать в качестве стабилизаторов (эмульгаторов) при получении обратных (В/М), а если велики ( $\text{ГОС} > 0,95$ ), то – прямых (М/В) эмульсий. При средних значениях ГОС ( $0,65 < \text{ГОС} < 0,95$ ) ПАВ, в зависимости от условий (соотношение количеств полярной и неполярной жидкости в системе, температура и т. д.), могут стабилизировать как прямые, так и обратные эмульсии.

Замена эмульгатора может привести к обращению эмульсии\* . Так, если к прямой эмульсии (М/В), дисперсной фазой которой является оливковое масло, а стабилизатором – натриевое мыло, добавлять раствор хлорида кальция, то эмульгатор (мыло) переходит в кальциевую форму и эмульсия обращается, т. е. масляная фаза становится дисперсионной средой. Объясняется это тем, что кальциевое мыло в масле растворимо значительно лучше, чем в воде.

Стабилизация обратных эмульсий при помощи ПАВ обуславливается не только способностью ПАВ снижать межфазное поверхностное натяжение. Коллоидные ПАВ могут образовывать на поверхности капель эмульсии пленки, характеризующиеся значительной вязкостью и механической прочностью (*структурно-механический фактор*), а также высокой энтропией, обусловленной участием радикалов в тепловом движении (*энтропийный фактор*). Эти факторы наиболее значительны, если для стабилизации используют полиэлектролитные ПАВ или ВМС. Структурно-механический фактор – образование структурированной и предельно сольватированной дисперсионной средой адсорбционной пленки – имеет огромное значение при стабилизации концентрированных и особенно высококонцентрированных эмульсий. Тонкие структурированные прослойки между каплями дисперсной фазы в высококонцентрированных эмульсиях придают этим системам ярко выраженные *твердообразные свойства* (сливочное масло, плавленые сыры и т. д.).

---

\* Обращение фаз эмульсий может происходить также за счет изменения концентрации компонентов (например, добавление неполярной жидкости (М) к прямой эмульсии (М/В) может привести к ее переходу в обратную эмульсию (В/М)), изменения температуры, механического воздействия, а также при изменении динамики эмульгирования. Иногда при подобных воздействиях на систему образуются эмульсии *смешанного типа*, или *множественные эмульсии* (например, сливочное масло).

Добавляемые к эмульсиям ВМС стабилизируют их, главным образом, за счет *структурно-механического фактора* устойчивости: молекулы ВМС, адсорбируясь на межфазной поверхности, образуют вокруг частиц ДФ плотные слои (как бы «капсулируют» частицы ДФ). В этом случае межфазное натяжение уменьшается слабо, однако скорость коалесценции замедляется настолько, что время жизни эмульсий (время, проходящее до их расслаивания или до слияния отдельных капель) удлинняется настолько, что на практике эмульсии можно считать полностью устойчивыми к агрегации (коалесценции).

В пищевой промышленности большое распространение получили белки молочной сыворотки, соевый белковый изолят, казеинат натрия, белки плазмы крови, бычий сывороточный альбумин, а также отходы переработки пищевого сырья, из которых получают белки, применяемые в качестве эмульгаторов.

Порошки могут стабилизировать эмульсии, располагаясь на поверхности раздела двух жидких фаз. Для стабилизации эмульсий, очевидно, можно использовать порошки с частицами *очень малых размеров* (намного меньше размеров капель эмульсии); при этом частицы порошка должны *избирательно смачиваться* полярной (В) и неполярной (М) жидкостями\*. Порошки с гидрофильной поверхностью (глина, кремнезем и т. д.) стабилизируют прямые эмульсии (М/В), а порошки с гидрофобной поверхностью (сажа, гидрофобизованный аэросил и др.) способны повышать устойчивость обратных эмульсий (В/М). На поверхности капель эмульсии частицы порошка-стабилизатора располагаются таким образом, что большая часть поверхности твердых частиц оказывается в дисперсионной среде (рис. 13.4). Для обеспечения стабильности эмульсии необходимо, чтобы частицы порошка полностью покрывали поверхность капель.

Эмульгирующую способность порошков характеризуют при помощи ГОС, которое рассчитывают по формуле

---

\* Если степень смачивания частиц порошка дисперсионной средой и дисперсной фазой (полярной (В) и неполярной (М) жидкостями) различаются очень сильно, то практически весь порошок будет находиться в объеме той фазы, которая его хорошо смачивает; стабилизация эмульсии при этом будет отсутствовать.

$$\text{ГОС} = \left( \frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta} \right)^2, \quad (13.9)$$

где  $\Theta$  – угол избирательного смачивания, определяемый по положению границ контакта трех фаз М/В/порошок.

Если порошок лучше смачивается полярной жидкостью (В), чем неполярной (М), то  $\Theta < 90^\circ$ ,  $\text{ГОС} > 1$ , и такой порошок способен стабилизировать (эмульгировать) прямые (М/В) эмульсии. Если же частицы порошка лучше смачиваются неполярной, чем полярной жидкостью ( $\Theta > 90^\circ$ ,  $\text{ГОС} < 1$ ), то такой порошок стабилизирует обратные (В/М) эмульсии. В узкой области  $\text{ГОС} \approx 1$  ( $\Theta \approx 90^\circ$  – ситуация *нейтрального смачивания*) порошки способны стабилизировать как прямые, так и обратные эмульсии.

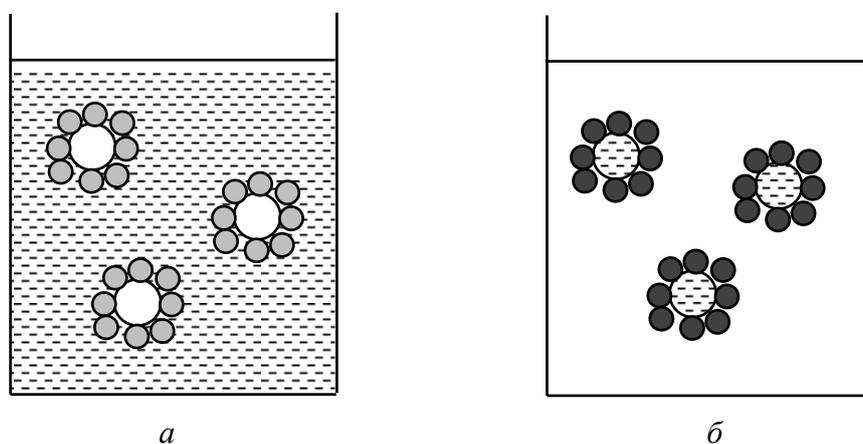


Рис. 13.4. Стабилизация прямой эмульсии (М/В) каолином (а) и обратной (В/М) – сажей (б)

Стабилизации микрогетерогенных эмульсий способствует самопроизвольное образование микроэмульсий вокруг частиц. Микроэмульсии возникают из-за турбулентности в приповерхностных слоях частиц основной эмульсии, при этом слои, состоящие из капель микроэмульсий, выступают в качестве структурно-механического барьера, который замедляет коалесценцию капель основной эмульсии.

Проблема **деэмульгирования** не менее важна, чем проблема получения эмульсий. Деэмульгирование лежит в основе многих технологических процессов, например, производства масла и сливок из молока, каучуков из латексов и т. д. На деэмульгировании

основано обезвоживание сырой нефти, содержание воды в которой необходимо снизить с 10–60 до 1%, очистка сточных вод и многие другие важные процессы. Разрушение эмульсий может быть достигнуто двумя путями: *седиментацией* и *коалесценцией*. При разрушении эмульсий имеют место две стадии: флокуляция и собственно коалесценция. На первой стадии капли ДФ образуют агрегаты, которые легко распадаются при слабом перемешивании; на второй – капли в агрегате сливаются в одну большую каплю. Разделение фаз при коалесценции видно невооруженным глазом.

В промышленных масштабах эмульсии разрушают *осаждением* под действием сил тяжести или центробежных сил, а также *химическими, термическими* и *электрическими методами*.

Грубые эмульсии (например, нефтяные) разделяют в обычных отстойниках (время отстаивания ~1 ч). Более эффективное осаждение проводят в центрифугах, в которых более тяжелая жидкость выталкивается к периферии, а более легкая собирается вблизи центра (продолжительность операции составляет несколько минут).

При химических методах деэмульгирования применяют *деэмульгаторы* – вещества, нейтрализующие действие защитного слоя, например  $CS_2$  и  $CCl_4$ , которые растворяют защитные пленки. Стабилизированные эмульгаторами прямые эмульсии можно разрушить при помощи электролитов с поливалентными ионами, которые не только сжимают ДЭС, но и переводят эмульгатор в малорастворимую в воде фазу. В качестве деэмульгаторов можно использовать вещества, обладающие большей поверхностной активностью, чем эмульгатор, но не образующие прочных пленок. Так, спирты (амиловый, гексиловый и др.) вытесняют эмульгаторы, растворяют их пленки и способствуют коалесценции.

Многие эмульсии можно разделить на составляющие их компоненты путем *нагревания* до высокой температуры с последующим отстаиванием. Вероятно, нагревание ускоряет химические реакции, которые могут протекать в эмульсиях, изменяет природу поверхностного слоя и уменьшает вязкость ДФ и ДСр. В процессе *замораживания* в эмульсиях зарождаются и растут кристаллы льда, которые разрывают предотвращающие коалесценцию оболочки. Противостоят замораживанию только эмульсии, в которых капли окружены жесткой оболочкой, например молочные сливки.

Электрические методы разрушения применимы, когда капли ДФ заряжены или когда они электронейтральны, но приобретают дипольный момент, индуцируемый в постоянном или переменном электрическом поле. В последнем случае происходит коалесценция диполей. Деэмульгирование электрическими методами проводят в специальных аппаратах.

### 13.8. Жидкие пены

**Пены** представляют собой грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой – жидкость в виде тонких пленок. В соответствии с агрегатным состоянием ДФ и ДСр пены записывают в виде дроби Г/Ж. Термин «грубодисперсные» в определении пен обозначает, что пузырьки газа в них могут иметь макроразмеры вплоть до 10 см. Термин «высококонцентрированные» значит, что объемная концентрация пузырьков газа ( $\varphi_d$ ) должна быть более 74 об. %. При этом пузырьки газа (ячейки пены) в монодисперсных пенах имеют форму пентагонального додекаэдра (рис. 13.5).

Пузырьки газа разделены тонкими прослойками жидкой дисперсионной среды. В зоне соприкосновения трех пленок, которые принадлежат трем соприкасающимся пузырькам, образуется **канал Плато** (по имени бельгийского ученого Ж. Плато, занимавшегося изучением устойчивости дисперсных систем). В плоскости рисунка (рис. 13.6) канал имеет форму зазора между тремя соприкасающимися цилиндрами – пузырьками газа.

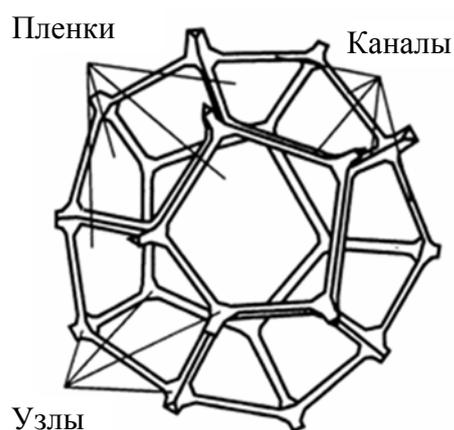


Рис. 13.5. Строение ячейки пены

Поскольку натяжение пленок  $\gamma = 2\sigma$  ( $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости – ДСр) одинаково, то силы натяжения их в одной плоскости уравниваются только при одинаковых углах ( $120^\circ$ ) между пленками (*первое правило Плато*).

В каждой вершине многогранника (ячейки) сходятся четыре канала, образуя угол, равный  $109^{\circ}28'$  (*второе правило Плато*). Место пересечения каналов называется *узлом*. Каналы пронизывают структуру пены, представляя собой цельную систему; в результате образуется пространственная конструкция, которая напоминает пчелиные соты. Такая пена характеризуется минимальной поверхностной энергией, поэтому она наиболее устойчива.

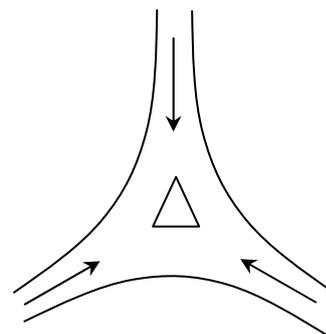


Рис. 13.6. Поперечное сечение канала Плато

В полидисперсных пенах (пузырьки газа имеют различные размеры) форма правильного пентагонального додекаэдра нарушается, что приводит к снижению устойчивости пленки.

Следует отметить, что если бы концентрация дисперсной фазы была меньше 74 об. %, то пузырьки газа имели бы сферическую форму, толщина прослоек была бы соизмерима с толщиной пузырьков, а сама система представляла бы собой не жидкую пену, а *газовую эмульсию*. Примерами газовых эмульсий являются газированная вода, шампанское в бокале и т. д. В отличие от пен, газовые эмульсии являются бесструктурными свободнодисперсными системами.

Хотя пузырьки газа в пенах могут иметь *макrorазмеры*, пена считается *микрoгетерогенной системой*. Это обусловлено тем, что ДСр, хотя и является непрерывной, представляет собой тонкие пленки, имеющие *микrorазмеры*. На основании этого П. А. Ребиндер определил пены как *пластинчато-диспергированную жидкость в газе*.

Классифицируют пены по такой важной характеристике, как кратность пены, которую определяют как

$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}} = \frac{V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}}{V_{\text{ж}}}, \quad (13.10)$$

где  $V_{\text{п}}$  – объем пены;  $V_{\text{ж}}$  – объем жидкости, использованной для получения пены;  $V_{\text{г}}$  – объем газовой фазы в пене.

По ГОСТу кратность пен определяют следующим образом. В градуированный цилиндр емкостью 1000 мл наливают 98 мл воды и 2 мл пенообразователя, закрывают пробкой и встряхивают в течение 30 с (держа цилиндр в горизонтальном положении

и встряхивая его вдоль оси). После этого цилиндр ставят на стол, вынимают пробку и измеряют объем пены.

Если кратность пен  $\beta \leq 10$ , то пены называют *жидкими* (*влажными*, или *низкократными*); если  $\beta = 10-1000$ , то *сухими* (иногда пены с кратностью  $\beta = 10-100$  относят к *полусухим*, а собственно *сухими* считают пены, для которых  $\beta > 100$ ).

В строительстве и производстве строительных материалов используют пены с кратностью от 5 до 10, в прачечных – с кратностью 10–20. При пожаротушении применяют пены, кратность которых варьируется в пределах от 70 до 90. Известны пены с кратностью 1000.

Образование устойчивой пены в чистой жидкости невозможно, поэтому для получения пен используют специальные вещества – стабилизаторы, часто называемые *пенообразователями*.

Образование пены можно проследить на примере поведения нескольких пузырьков газа, которые всплывают в содержащей пенообразователь (ПАВ) воде. Когда в таком растворе появляются пузырьки газа, на их поверхности начинают адсорбироваться молекулы ПАВ, образуя своеобразную защитную «шубу» (монослой молекул). Всплывая, пузырек достигает поверхности жидкости и растягивает ее, образуя полусферический купол. Молекулы ПАВ из раствора устремляются к растущей поверхности и адсорбируются на ней, предотвращая разрыв пленки жидкости; при этом пузырек оказывается окруженным оболочкой уже из двух слоев пенообразователя, между которыми находится пленка жидкости.

Адсорбционные слои ПАВ существенно удлиняют время жизни образующихся пленок. Рост числа пузырьков на поверхности ведет к их сближению, при этом форма пузырьков постепенно меняется из сферической в полиэдрическую, а толщина перегородок уменьшается, вследствие чего возникают тонкие жидкие пленки. При этом на поверхности жидкости вначале образуется монослой газовых пузырьков, затем формируются второй и последующие слои, и в итоге появляется объемная пена, в которую постепенно превращается вся жидкость.

Как и любую ДС, пены получают двумя путями: *диспергированием* (из грубодисперсных систем) и *конденсацией* (из истинных растворов).

Диспергационные методы основаны на дроблении газа на пузырьки при его подаче в раствор пенообразователя. В промышленности обычно используют следующие подходы.

1. Прохождение струй газа через жидкость в аэраторах, барботерах, аппаратах с «пенным слоем», а также в пеногенераторах с сеткой, орошаемой раствором пенообразователя.

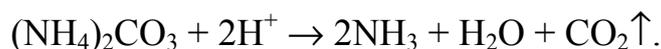
2. Действие движущихся устройств на жидкость или движущейся жидкости на преграду (технические аппараты с быстроходными мешалками; взбивание, переливание, встряхивание растворов).

3. Эжектирование (выбрасывание) воздуха движущейся струей раствора в пеногенераторах.

В конденсационных методах газовая фаза вначале присутствует в виде отдельных молекул, из которых затем образуются пузырьки. Конденсационное вспенивание можно произвести, используя физические, химические, микробиологические и электрохимические процессы.

*Физическое вспенивание* осуществляют, понижая давление пара над раствором (вспенивание пива при открывании бутылки) или повышая температуру раствора (образование обильной пены при кипячении молока, содержащего большое количество ПАВ).

Причиной *химического вспенивания* является протекание в жидкости химических реакций, сопровождающихся выделением газа: взаимодействие соды с кислотой, пероксида водорода с перманганатом калия, разложение карбоната аммония. Этот способ используют при приготовлении пресного теста, когда в качестве разрыхлителей применяется питьевая сода ( $\text{NaHCO}_3$ ) или карбонат аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ):



Эти реакции протекают в кислой среде, поэтому в муку добавляют лимонную кислоту или смешивают с ней разрыхлитель, получая так называемый *пекарский порошок*.

При *микробиологическом вспенивании* используют процессы, сопровождающиеся выделением газов (обычно  $\text{CO}_2$ ). Подобным путем получают дрожжевое тесто: под действием дрожжей идет спиртовое брожение гексоз:



Выделяющийся газ разрыхляет тесто, которое увеличивается в объеме в несколько раз. При производстве пива и натурального шампанского углекислый газ также образуется в ходе микробиологических процессов.

*Электрохимически* пену можно получить, например, при электролизе воды; при этом на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород. Этот метод применяют при электрофлотации.

Конденсационные методы широко используют в пищевой промышленности, при производстве пенопластов, в бытовых огнетушителях, а также при производстве пенобетона.

Основными характеристиками пен являются их **кратность**, **дисперсность** и **устойчивость во времени**. Для оценки дисперсности пены используют средний радиус пузырька (радиус сферы, эквивалентной по объему пузырьку полиэдрической пены), максимальное расстояние между противоположными «стенками» пузырька (условный диаметр) или удельную поверхность раздела фаз «жидкость – газ». Наиболее полно дисперсность пен характеризуют распределением пузырьков по размерам, например по радиусу эквивалентной сферы.

От дисперсности пены зависит скорость многих технологических процессов в микробиологической и химической промышленности, эффективность тушения пожаров, качество вспененной пластмассы, вкус мороженого и конфет. По этой причине определение дисперсности пен является обязательным почти для всех использующих пены производств.

Устойчивость во времени пен часто оценивают, приводя время, проходящее с момента их образования до самопроизвольного разрушения. Иногда для характеристики указывают время уменьшения объема пены наполовину. Устойчивость пен также описывают временем жизни отдельного пузырька газа на поверхности жидкости, из которой он образовался, хотя этот показатель относителен, поскольку время жизни отдельного пузырька газа может существенно отличаться от времени его жизни в пене.

К наиболее важным реологическим свойствам пены относятся **предельное напряжение сдвига** и **вязкость**, поскольку течение пены – часть многих процессов при ее получении и применении (подземное пожаротушение, получение вспененных полимерных материалов и замороженной пены, пылеулавливание и др.).

Предельное напряжение сдвига выражают через жесткость, характеризующую способность пены воспринимать механические нагрузки, например давление вышележащего столба пены без деформации (изменения формы). Жесткость пен довольно велика, хотя они и характеризуются очень низкой плотностью (так, водная пена с пузырьками диаметром 1 см и пленками толщиной 10 мкм имеет плотность около 0,003 г/см<sup>3</sup>).

Знание вязкости пены позволяет определять условия ее перекачивания по трубам, растекаемость пенной массы по поверхности, а также способность к свободному истечению из отверстий. Значения структурной (эффективной) вязкости пен в зависимости от их кратности, дисперсности и напряжения сдвига изменяются в широких пределах. Так, вязкость пен с кратностью 100–400 варьируется в пределах 0,7–2,0 Па · с при малых напряжениях сдвига и в пределах 0,07–0,2 Па · с – при больших напряжениях сдвига.

Проводящей в пене является только жидкая фаза, поэтому электропроводность пены ( $\alpha_n$ ) зависит от содержания жидкой фазы и ее удельной электропроводности ( $\alpha$ ):

$$\alpha_n = \frac{\alpha}{\beta V}, \quad (13.11)$$

где  $\beta$  – кратность пены;  $V$  – коэффициент формы, который зависит от кратности пены и распределения жидкости между каналами и пленками в пене. С ростом кратности пены  $V$  монотонно возрастает от 1,5 до 3,0.

Ослабление светового потока, проходящего через слой пены, происходит, главным образом, за счет рассеяния света.

Пены обладают только относительной устойчивостью, которую подразделяют на два вида:

– *кинетическую (седиментационную) устойчивость* – способность системы сохранять неизменным во времени распределение частиц ДФ в объеме ДСр (способность противостоять силе тяжести);

– *агрегативную устойчивость* – способность сохранять неизменными размеры (дисперсность) и индивидуальность частиц ДФ.

Реальная пена полидисперсна, т. е. состоит из пузырьков газа, имеющих различные размеры. Чем меньше размер пузырька, тем больше в нем давление. Поэтому в такой пене будет *самопроизвольно* идти процесс диффузии газа из меньших пузырьков в большие, что приведет к изменению стабильности пены (ее

«старению»). Чем больше степень полидисперсности, тем выше скорость диффузионного разрушения пены. Помимо полидисперсности, на эту скорость влияют:

- 1) растворимость газа в жидкой пленке;
- 2) коэффициент диффузии газа в этой пленке (для большинства газов, применяемых для получения пен, он составляет  $\approx 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с);
- 3) толщина жидких пленок;
- 4) поверхностное натяжение раствора пенообразователя.

Поскольку диффузия газа в пене протекает довольно медленно, пены можно считать относительно агрегативно устойчивыми.

Нарушение седиментационной устойчивости пен связано с процессом самопроизвольного стекания жидкости в пленке пены, что приводит к утончению и последующему разрыву пленки; процесс обусловлен действием сил гравитации и капиллярного всасывания.

Для стабилизации пен, помимо ПАВ, применяют специальные добавки, которые можно разделить на пять групп:

– вещества, повышающие вязкость пенообразующего раствора (*загустители*), к которым относятся глицерин, этиленгликоль, метилцеллюлоза. Для стабилизации пен необходимы большие количества загустителей: производные целлюлозы увеличивают вязкость раствора в десятки раз в количестве 1–2%, а глицерин эффективен только при концентрации 15–20%;

– вещества, вызывающие образование в пленках жидкости коллоидных частиц, что замедляет обезвоживание пленок. *Коллоидные стабилизаторы* более эффективны, чем загустители; к ним относятся желатин, клей, крахмал, агар-агар. Эти вещества в количестве 0,2–0,3% от массы ПАВ увеличивают вязкость ДСр более чем в 100 раз, а устойчивость пен – в 2–8 раз;

– вещества, полимеризующиеся в объеме пены. Данные стабилизаторы наиболее эффективны; к ним относятся синтетические смолы, например латексы;

– вещества, образующие с пенообразователем нерастворимые в воде осадки. Эти вещества *бронируют* пены, препятствуя их разрушению, они наиболее дешевы и распространены; примерами этих стабилизаторов являются соли тяжелых металлов (Cu, Fe, Ba, реже Al);

– вещества, участвующие в построении адсорбционного слоя на границе раздела фаз ДФ/ДСр. Их главными представителями являются жирные спирты, обычно тетрадециловый спирт. Введение 0,05% этого спирта в растворы пенообразователей сильно

снижает поверхностное натяжение, что приводит к повышению устойчивости пены.

Тонкоизмельченные твердые вещества (тальк, асбест, кварц, сажа) при равномерном распределении на поверхности пузырьков упрочняют пленки и продлевают жизнь пен. Такие пены называют *минерализованными*, или *трехфазными*.

Наряду со стабилизацией, важной проблемой является разрушение пен, которые необходимо уничтожать при производстве антибиотиков и других лекарственных препаратов, бумаги, сахара, дрожжей, пива, томатного сока, при очистке сточных вод, при обработке пряжи и тканей и т. д.

Возможны два пути борьбы с пеной: ***предупреждение пенообразования и разрушение образовавшейся пены***. Для предупреждения пенообразования чаще всего применяют химические способы, т. е. используют вещества, препятствующие образованию пены. Так, для предупреждения вспенивания смазочных масел, олифы, массы для производства бумаги применяют спирты (изоамиловый, октиловый, цетиловый, глицерин), а также некоторые кремнийорганические соединения. Другим способом является удаление из технологических растворов, содержащих ПАВ, стабилизаторов пен. Так, при получении дрожжей раствор на основе патоки обрабатывают бентонитовыми глинами, которые удаляют из жидкости коллоиды, являющиеся эффективными стабилизаторами пены. Введение в патоку 2% бентонита снижает устойчивость пены в 6 раз, а ее объем – в 40 раз.

Способы разрушения пен можно разделить на ***химические*** (при помощи пеногасителей) и ***нехимические***. Для пеногасителей характерна специфичность действия: вещества, вызывающие гашение пены в одной среде, оказываются малоэффективны в другой.

В качестве ***пеногасителей*** используют природные жиры и масла, органические кислоты, кремнийорганические соединения, силиконовые масла, спирты, эфиры, неорганические соединения. В производстве сахара и пищевого спирта применяют подсолнечное, оливковое и касторовое масла, в производстве дрожжей – вазелиновое масло, при проведении ферментации – свиной жир. Пеногашение при обработке сточных вод, растворов моющих средств, буровых растворов осуществляют при помощи спиртов, стеариновой кислоты, фосфорорганических соединений (в частности, трибутилфосфата), извести. Очень широкое распространение получили пеногасители из семейства кремнийорганических высокомолекулярных

соединений – они устойчивы, химически инертны, дешевы и эффективны при высоких температурах.

Нехимические способы разрушения пен разделяют на *механические* и *физические*, среди которых различают *термические* (разрушение нагреванием), *акустические* (воздействие ультразвуком) и *электрические* (гашение пен действием электрического поля).

При нагревании происходит испарение жидкости из пленки пены, что обеспечивает ее разрушение. Эта методика применяется для пеногашения при сахароварении, очистке сточных вод, производстве бумаги и др.

Акустический способ удобен для гашения пены в промышленных аппаратах небольшого объема при производстве растворимого кофе, красителей и др. При использовании этого метода очень важно правильно подобрать частоту звука. Данный метод не всегда надежен и неприменим для разрушения быстро поднимающихся пен.

Интересным является пеногашение при помощи электрического разряда непосредственно в пене. Подача высокоимпульсного напряжения вызывает почти мгновенное оседание пены, при этом разрушаются даже высокостойкие белковые пены. Вместе с тем применение этого метода требует надежных мер безопасности, поскольку должно использоваться высокое напряжение, а пены обладают довольно высокой электропроводностью.

Для механического пеногашения применяют диспергаторы, сетки и крыльчатки, струи пара или воздуха, вакуумные устройства и т. д. По характеру воздействия на пену механические способы могут быть *центробежными* (движущаяся пена разрушается, ударяясь о неподвижную поверхность), *гидродинамическими* и *аэродинамическими* (пена разрушается струей жидкости или газа, выбрасываемыми под давлением), *барометрическими* (пена разрушается в результате изменения давления в аппаратах). К недостаткам механического пеногашения относятся: малая эффективность при разрушении высокоустойчивых низкократных пен, сложность и громоздкость оборудования, большой расход энергии.

Кроме того, механические способы пеногашения обычно только позволяют понизить объем и кратность пены, но не разрушить ее полностью.

Выбор того или иного способа пеногашения определяется стойкостью пены, технологическими требованиями и экономическими показателями.

## Раздел 14

# СИСТЕМЫ С ГАЗООБРАЗНОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ

### 14.1. Аэрозоли, их классификация и свойства

*Аэрозолем* называется ультрамикрорегетерогенная или микрорегетерогенная свободнодисперсная система, в которой частички твердого вещества или капельки жидкости взвешены в газе. Условным обозначением аэрозолей является следующее: Т/Г, Ж/Г.

По *агрегатному состоянию* аэрозоли делят на *туманы* (Ж/Г), *дымы*, или *пыли* (Т/Г), и *смоги* (Ж + Т/Г). В соответствии с *дисперсностью* различают *туманы* (Ж/Г,  $10^{-7}$  м <  $d$  <  $10^{-5}$  м), *дымы* (Т/Г,  $10^{-9}$  м <  $d$  <  $10^{-5}$  м) и *пыли* (Т/Г,  $10^{-5}$  м <  $d$ ). В зависимости от *метода получения* классифицируют *конденсационные* и *дисперсионные аэрозоли*.

Обязательным условием образования новой фазы при конденсационных методах является наличие пересыщенного пара, конденсация которого и приводит к возникновению частиц дисперсной фазы. Объемная конденсация пересыщенного пара может происходить в трех случаях: при *адиабатическом расширении*, при *смешении* газов и паров, имеющих различные температуры, и при *охлаждении* газовой смеси.

За счет адиабатического расширения образуются облака; теплые массы влажного воздуха поднимаются в более высокие и более разреженные слои атмосферы, адиабатически расширяются, что сопровождается охлаждением воздуха и конденсацией водяного пара. На относительно небольшой высоте образуются кучевые облака (ДФ – капли жидкости), а в верхних слоях атмосферы при более низкой температуре формируются перистые облака (ДФ – капли жидкости и кристаллики льда).

В результате смешения газов и паров с различными температурами образуются атмосферные туманы: теплый влажный воздух, соприкасаясь с охлаждающейся Землей или с холодным воздухом

вблизи ее поверхности, образует капли жидкости. То же самое происходит при смешении фронтов теплого и холодного воздуха.

Охлаждение содержащей пар газовой смеси можно проиллюстрировать на примере закипевшего чайника. Из носика вырывается водяной пар, который невидим, поскольку не рассеивает и не отражает свет; в результате охлаждения водяной пар конденсируется, и уже на небольшом расстоянии от носика чайника можно наблюдать молочное облако – туман, ставший видимым вследствие своей способности рассеивать и отражать свет. Аналогичное явление происходит при открывании форточки в морозный день. Более прочный аэрозоль образуется, когда закипевшее на сковороде масло создает в помещении масляный аэрозоль, удалить который можно только интенсивным проветриванием помещения.

Конденсационный аэрозоль может также сформироваться в результате газовых реакций, в ходе которых образуются нелетучие продукты:

1) при сгорании топлива возникают дымовые газы, конденсация которых приводит к образованию топочного дыма;

2) при сгорании фосфора на воздухе образуется белый дым (ДФ – частички оксида фосфора  $P_2O_5$ );

3) при взаимодействии газообразных  $NH_3$  и  $HCl$  образуется дым  $NH_4Cl$  (Т/Г);

4) окисление металлов на воздухе в различных металлургических или химических процессах сопровождается образованием дымов, дисперсную фазу которых составляют частицы оксидов металлов.

Диспергационные аэрозоли образуются при измельчении (распылении) твердых или жидких тел в газовой среде и при переходе порошков во взвешенное состояние при действии воздушных потоков. В бытовых условиях практически единственным методом получения аэрозолей является устройство, называемое «аэрозольной упаковкой» или «аэрозольным баллоном», в котором вещество упаковывается под давлением и распыляется при помощи сжиженных или сжатых газов.

В таблице приведены размеры частиц дисперсной фазы некоторых перечисленных выше аэрозолей.

Аэрозольные частицы вследствие малых размеров обладают высокоразвитой поверхностью, на которой могут протекать адсорбция, горение и другие химические реакции. Большая поверх-

ность сообщает аэрозолям гигроскопичность, а также способность взаимодействовать с электрическими зарядами.

Аэрозолям присущи те же оптические свойства, что и лиозолям, однако в аэрозолях они проявляются более сильно за счет высокой разницы между показателями преломления  $D_F$  и  $D_{Cp}$ . Типичные аэрозоли интенсивно рассеивают свет, что, например, обуславливает голубой цвет неба днем и красный – утром и вечером. Действительно, когда Солнце приближается к горизонту, мы наблюдаем почти горизонтально расположенные лучи, которые проходят через запыленные нижние слои атмосферы, сильно рассеивающие свет; через эти слои проходит в основном красный свет. Когда же Солнце находится высоко, в вертикальном столбе атмосферного воздуха суммарное количество частиц аэрозоля относительно мало, поэтому невелико и светорассеяние; в результате солнечный свет мы наблюдаем неискаженным. Незначительно рассеивается только коротковолновая (голубая) составляющая света, которая и придает небу голубой цвет.

#### Размеры частиц некоторых аэрозолей

| Аэрозоли          | Тип | Размеры частиц, м |
|-------------------|-----|-------------------|
| Туман ( $H_2O$ )  | Ж/Г | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| Слоистые облака   | Ж/Г | $10^{-6}-10^{-5}$ |
| Дождевые облака   | Ж/Г | $10^{-5}-10^{-4}$ |
| $H_2SO_4$ (туман) | Ж/Г | $10^{-6}-10^{-5}$ |
| ZnO (дым)         | Т/Г | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| Табачный дым      | Т/Г | $10^{-7}-10^{-8}$ |
| Топочный дым      | Т/Г | $10^{-7}-10^{-4}$ |
| $P_2O_5$ (дым)    | Т/Г | $10^{-6}-10^{-5}$ |

Некоторые частицы (главным образом, металлические или угольные) могут поглощать свет. Черный цвет дыма обусловлен именно тем, что дымовые частицы интенсивно поглощают видимый свет всей области спектра. Белый цвет дымов обусловлен сильным рассеянием света аэрозольными частицами этих дымов.

Благодаря способности интенсивно рассеивать свет аэрозоли широко применяются для создания дымовых завес. Из всех дымов наибольшей способностью рассеивать и отражать свет обладает дым  $P_2O_5$ , маскирующую способность которого принимают за единицу.

Особенности молекулярно-кинетических свойств аэрозолей обусловлены низкой концентрацией частиц ДФ, малыми вязкостью и плотностью ДСр. Вследствие этого движение частиц в аэрозолях происходит намного интенсивнее, чем в лиозолях.

Если радиус частиц ДФ невелик ( $r < 10^{-8}$  м), то  $I_{\text{сед}} \ll I_{\text{диф}}$ ; при этом седиментацией можно пренебречь – в системе идет интенсивная диффузия, в результате которой частицы достигают стенок сосуда и прилипают к ним. Если частицы аэрозоля достаточно велики ( $r > 10^{-6}$  м), то  $I_{\text{сед}} \gg I_{\text{диф}}$ ; при этом диффузией можно пренебречь – в системе идет быстрая седиментация и частицы ДФ оседают на дно сосуда.

Для частиц аэрозолей характерно движение частиц в поле градиента температуры в направлении изменения температуры, что обуславливает такие явления, как **термофорез**, **термопреципитацию** и **фотофорез**. Термофорез представляет собой самопроизвольное движение частиц в направлении снижения температуры; причина его заключается в том, что с «горячей» стороны с частицей сталкиваются более быстрые молекулы газа и она смещается в «холодную» сторону. Термопреципитация – осаждение частиц аэрозоля преимущественно на холодных поверхностях, когда вблизи находятся горячие тела; этим явлением обусловлено осаждение пыли на стенах и потолке вблизи радиаторов, печей, горячих труб и т. д. Фотофорез представляет собой передвижение аэрозольных частиц при одностороннем освещении. При этом для непрозрачных частиц наблюдается положительный фотофорез (частицы перемещаются в направлении светового потока), для прозрачных – отрицательный, причем с ростом размеров частиц он может переходить в положительный.

На частицах аэрозоля не возникает ДЭС, поскольку в газовой фазе практически не происходит электролитическая диссоциация (диэлектрическая проницаемость среды имеет очень низкое значение). Заряд на частицах ДФ носит случайный характер и обусловлен неизбирательной адсорбцией ионов, образующихся в газовой фазе вследствие ионизации газа космическими, ультрафиолетовыми или радиоактивными лучами. Заряды частиц невелики, могут различаться по знаку и изменяться с течением времени.

Специфическая адсорбция ионов характерна для аэрозолей, частицы ДФ которых образованы сильнополярным веществом, поскольку в этом случае на межфазной поверхности возникает

достаточно большой скачок потенциала по причине поверхностной ориентации молекул. Так, на межфазной поверхности аэрозолей воды или снега генерируется положительный электрический потенциал до 250 мВ.

Частицы аэрозолей металлов и их оксидов обычно несут отрицательный заряд (Zn, ZnO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а частицы аэрозолей неметаллов заряжаются положительно. Положительно заряжены также частицы NaCl, крахмала, а частицы муки несут на поверхности отрицательный заряд.

Хотя аэрозоли и являются агрегативно неустойчивыми, проблема их разрушения весьма актуальна. Разрушение аэрозолей необходимо для очистки атмосферного воздуха от промышленных аэрозолей, улавливания из промышленных дымов ценных продуктов, искусственного дождевания или рассеивания облаков и туманов.

Наиболее древним очистным сооружением является дымовая труба. Вредные аэрозоли стараются выпускать в атмосферу как можно выше, поскольку в приземных слоях атмосферы под действием солнечных лучей и в ходе различных химических реакций компоненты аэрозолей могут превращаться в менее опасные вещества (на Норильском горно-металлургическом комбинате, например, трехканальная труба имеет высоту 420 м).

Для разрушения аэрозолей и улавливания частиц ДФ применяют *седиментационный, конденсационный и другие методы*. Крупные частицы осаждают в *пылевых камерах*. При изменении направления газовых потоков на частицы ДФ действует сила инерции, в результате чего они сталкиваются со стенками газопроводов, теряют скорость (импульс) и оседают на стенках. На этом принципе основано действие *инерционных пылеуловителей* и *циклонов*. Помимо сухих пылеуловителей – циклонов – на практике широко используют мокрые пылеуловители – *скрубберы*. В скрубберах частицы ДФ смачиваются и оседают на дно емкости. Однако в этом случае улавливаются, в основном, крупные частицы (размером 3–5 мкм), более мелкие находятся в пузырьках воздуха, и для них вероятность взаимодействия с жидкостью очень мала.

Ультразвуковые установки применяют для разрушения туманов. Достаточно нескольких секунд, чтобы движущийся в ультразвуковом поле туман скоагулировал на 90%. К сожалению, этот метод не позволяет разрушать сильно разбавленные

аэрозоли и оставляет несоагулированной наиболее вредную высокодисперсную часть аэрозоля.

Для эффективного разрушения аэрозолей используют *электрофилтры (аппараты Коттрела)*, в которых на коронирующем электроде, находящемся под высоким напряжением (70–100 кВ), генерируются отрицательно заряженные ионы газов и электроны. Двигаясь к положительному электроду, отрицательные ионы отдают частицам ДФ аэрозоля свой заряд, вследствие чего заряженные частицы ДФ начинают перемещаться в том же направлении. На положительном электроде частички ДФ теряют заряд и оседают. При помощи электрофилтров из аэрозолей можно эффективно удалять частицы ДФ размером более 1 мкм.

Широкое распространение получили методы *филтрования* аэрозолей. Вместе с тем эффективность всех методов разрушения аэрозолей уменьшается при увеличении степени их дисперсности, поэтому для разрушения высокодисперсных аэрозолей на начальных стадиях применяют методы *предварительной коагуляции* (гомоили гетеро-), в результате чего происходит укрупнение частиц ДФ. Наиболее широкое распространение в промышленности получили методы *улавливания* аэрозолей, основанные на конденсации паров жидкости (как правило, более дешевой и широко распространенной воды) в среде аэрозоля. В данном случае частицы аэрозоля выступают в качестве центров конденсации, укрупняются и коагулируют за счет конденсации на них паров жидкости (воды), что во много раз облегчает их улавливание.

## 14.2. Порошки

*Порошками* называют высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы, а дисперсионной средой – воздух или другой газ. Условным обозначением порошков является следующее: Т/Г.

Традиционно к порошкам относят большинство сыпучих материалов, однако в узком смысле термин «порошки» применяют к высокодисперсным системам с размером частиц меньше некоторого критического значения, при котором силы межчастичного взаимодействия становятся соизмеримыми с массой частиц. Наибольшее распространение имеют порошки с размерами частиц от

1 до 100 мкм;  $S_{уд}$  таких порошков варьируется в пределах от нескольких квадратных метров на грамм (сажа) до долей квадратного метра на грамм (мелкие пески).

По *форме частиц* различают **равноосные** (изометрические), **волокнистые** и **плоские порошки**. Исходя из *межчастичного взаимодействия* выделяют **связнодисперсные** (частицы сцеплены между собой, т. е. система обладает некоторой структурой) и **свободнодисперсные порошки** (сопротивление сдвигу обусловлено только трением между частицами). В зависимости от *размеров частиц* ДФ классифицируют **пески** ( $10^{-5} \text{ м} < r < 10^{-3} \text{ м}$ ), **пыли** ( $10^{-6} \text{ м} < r < 10^{-5} \text{ м}$ ) и **пудры** ( $r < 10^{-6} \text{ м}$ ).

Порошки можно получить четырьмя способами: **конденсацией** из истинных растворов, **седиментацией** аэрозолей (типа Т/Г), **диспергированием** макрообъектов и **высушиванием** суспензий.

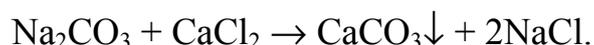
Получение порошков путем дробления сырья проводится на вальцовых, шаровых, вибрационных или коллоидных мельницах с последующим разделением на фракции, поскольку при помоле получаются полидисперсные порошки (так, например, мука одного и того же сорта может содержать частицы от 5 до 60 мкм). Эффективное диспергирование может быть произведено при перетирании очень концентрированных суспензий (паст). Для облегчения диспергирования применяют *понижители твердости*, в качестве которых используют ПАВ.

Получение чешуйчатых порошков, которые входят в состав красок и пиротехнических составов, осуществляют в шаровых мельницах, шары которых расплющивают и прокатывают частицы измельчаемого материала. Порошки с частицами сферической формы из тугоплавких металлов (W, Mo, Nb) получают в низкотемпературной плазме дугового и высокочастотного разряда. Проходя через зону плазмы, частицы плавятся и приобретают сферическую форму, после чего охлаждаются и затвердевают.

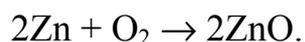
Конденсационные методы можно разделить на две группы. Методы первой группы связаны с осаждением частиц вследствие коагуляции лиофобных золь. В ходе упаривания раствора или частичной замены растворителя образуется суспензия, из которой после фильтрации и сушки получается порошок.

Методы второй группы связаны с проведением химических реакций (химическая конденсация). Эти методы можно классифицировать на основе типа используемой реакции.

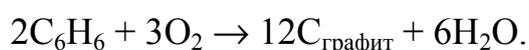
1. *Обменные реакции между электролитами.* Например, осаждаемый мел (зубной порошок) получают в ходе реакции



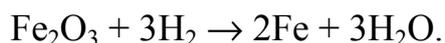
2. *Окисление металлов.* Высокодисперсный оксид цинка (основной компонент цинковых белил) получают окислением паров цинка воздухом при 300°C:



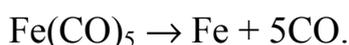
3. *Окисление углеводородов.* Различные виды сажи, применяемой при производстве резины, пластмасс, типографской краски, получают сжиганием газообразных или жидких углеводородов при недостатке кислорода:



4. *Восстановление оксидов металлов.* Восстановление природным газом, водородом или твердыми восстановителями используется для получения высокодисперсных порошков металлов:



5. *Термическая диссоциация карбонилы металлов.* Карбонилы  $\text{Me}(\text{CO})_n$  представляют собой летучие соединения, которые образуются при обработке металлов оксидом углерода при давлении 200 атм и температуре ~200°C. При нагревании карбонилы разлагаются, образуя высокодисперсные металлические порошки:



6. *Электролиз водных растворов солей.* Этим методом получают высокодисперсные порошки металлов и сплавов высокой степени чистоты.

Многие характеристики порошков зависят от размера образующих их твердых частиц. Возрастание удельной межфазной поверхности приводит к усилению яркости окраски пигментов, повышению качества композиционных материалов, улучшению вкусовых характеристик продуктов питания, а также к интенсификации процессов, протекающих на поверхности порошка.

Вместе с тем при уменьшении размеров частиц порошка увеличиваются его слеживаемость и прилипаемость к поверхностям оборудования и тары, а также уменьшается текучесть (сыпучесть)

порошков. Все это затрудняет технологические процессы (смешение, дозировку, транспортировку и т. д.).

Важной характеристикой порошков является **критический размер** их частиц ( $d_{кр}$ ); при уменьшении размеров частиц ДФ до  $d_{кр}$  силы связи между частицами становятся равны силам тяжести. Дальнейшее уменьшение размеров частиц приводит к самопроизвольному образованию пространственных структур в объеме порошка.

Высокодисперсные порошки с диаметром частиц меньше критического ( $d < d_{кр}$ ) являются *связнодисперсными системами*, в них возникают пространственные структуры. Если  $d \gg d_{кр}$ , то такие порошки являются *свободнодисперсными*.

Характерными свойствами порошков являются их **способность к течению и распылению, флуидизация** (переход в жидкоподобное состояние) и **гранулирование**.

Как и сплошные тела, порошки способны течь под действием внешнего усилия, направленного по касательной к поверхности. Движение может осуществляться тремя способами: перекачивание частиц по поверхности; отрыв и падение частиц обратно (перенос «прыжками»); перенос частиц в состоянии аэрозоля.

В качестве примера можно рассмотреть движение песка, помещенного толстым слоем на дно аэродинамической трубы. При определенной скорости воздуха частицы, выступающие из слоя песка, начинают перекачиваться по поверхности, останавливаясь в углублениях.

При некоторой скорости воздуха, называемой *критической*, большая часть частиц будет перемещаться прыжками, при этом из полидисперсного порошка будет выдуваться более мелкая фракция. Наиболее тонкая фракция под действием воздушного потока будет переходить в состояние аэрозоля и в таком виде перемещаться над поверхностью порошка. *Отметим, что грубодисперсные порошки обладают более высокой текучестью, чем высокодисперсные.*

Важной характеристикой порошка является его распыляемость при пересыпании; она определяется силами сцепления между частицами и возрастает при увеличении размеров частиц и уменьшении влажности. Существует ряд эмпирических закономерностей:

- гидрофобные порошки распыляются лучше гидрофильных;
- порошки из твердых веществ распыляются лучше, чем из мягких;
- монодисперсные порошки распыляются лучше полидисперсных.

*Псевдооживление*, или *флуидизация*, представляет собой превращение слоя порошка под влиянием восходящего газового потока в систему, твердые частицы которой находятся во взвешенном состоянии, напоминая жидкость, – в *псевдооживленном слое*. Из-за внешнего сходства с кипящей жидкостью этот слой иногда называют *кипящим*. Простейшую псевдооживленную систему создают в заполненном слое порошка вертикальном аппарате, через днище которого равномерно по сечению вводят инертный *оживляющий агент* (газ).

При малой скорости агента ( $v$ ) порошок неподвижен. По мере роста  $v$  слой расширяется; когда  $v$  достигает критического значения (при этом сила гидравлического сопротивления слоя восходящему потоку становится равной весу твердых частиц), слой приобретает текучесть и переходит в псевдооживленное состояние.

Если порошок является высокодисперсным, то сказывается сила сцепления частиц и наблюдается не равномерное расширение порошка, а образование отдельных агрегатов, разделенных каналами, между которыми проходит основная часть газа. Такое явление называют *агрегативной флуидизацией*. Наиболее равномерная и полная флуидизация характерна для порошков, радиус частиц которых близок к 20–25 мкм.

Линейная скорость оживляющего агента, при которой порошок переходит в псевдооживленное состояние, называется *скоростью начала псевдооживления*, или его *первой критической скоростью* ( $v_{к1}$ ). Для мелких частиц ( $d \leq 1$  мм)  $v_{к1} \sim d$ , для крупных ( $1 \text{ мм} \leq d$ ) –  $v_{к1} \sim \sqrt{d}$ . Первая критическая скорость уменьшается с ростом скорости восходящего потока.

При дальнейшем увеличении  $v$  слой разрушается и начинается интенсивный вынос порошка из аппарата. Отвечающая такому состоянию скорость потока называется *скоростью уноса* (свободного витания) *частиц*, или *второй критической скоростью* псевдооживления ( $v_{к2}$ ), которая превышает  $v_{к1}$  в десятки раз.

Псевдооживленный слой применяют в проточных системах «газ – твердое тело» при нагревании, охлаждении, адсорбции, сушке и т. д.; при этом создаются оптимальные условия взаимодействия фаз. Псевдооживление используют также при проведении различных химических процессов, а также при получении гранулированных продуктов.

**Гранулирование (грануляция)** – формирование твердых частиц (гранул) определенных размеров и формы с заданными свойствами. Размер гранул зависит от вида материала, способа его дальнейшей переработки и применения и обычно составляет, мм: для минеральных удобрений – 1–4, для термопластов – 2–5, для реактопластов – 0,2–1,0, для каучуков и резиновых смесей – 15–25, для лекарственных препаратов (таблетки) – 3–25. Формирование гранул размером меньше 1 мм иногда называют *микрогранулированием*.

Важнейшими методами гранулирования являются *сухое гранулирование* (обкатывание), *мокрое окатывание* и *прессование*. Сухое гранулирование проводят в специальных вращающихся барабанах, при этом в порошкообразную массу вводят «зародыши» – мелкие плотные комочки, на которые при обкатывании как бы налипают порошок, образуя гранулы.

Мокрое окатывание осуществляют в две стадии: на первой частицы порошка смачивают связующим (водой, сульфит-спиртовой бардой, смесью с водой извести, глины, шлаков и других вяжущих материалов), в результате чего образуются агрегаты частиц и происходит наслаивание мелких частиц на более крупные; на второй стадии проводят уплотнение образовавшихся агрегатов в слое материала, для чего используют барабанные, тарельчатые или вибрационные грануляторы.

Прессование представляет собой получение гранул в виде брикетов, плиток, таблеток путем уплотнения сухих порошков, имеющих влажность до 15%, иногда с последующим дроблением спрессованного материала. Для прессования используют валковые и вальцевые прессы или таблеточные машины.

При *слеживании*, обусловленном длительным нахождением сыпучих материалов в неподвижном состоянии, эти материалы теряют способность течь и способны превратиться в монолит. Особый вред слеживания сказывается при хранении муки, сахара, крахмала, дрожжей и других пищевых масс.

Способы борьбы со слеживанием можно условно разделить на две группы: *активные* и *пассивные*. Активные способы предотвращают слеживание и связаны с воздействием на сыпучую массу до начала слеживания. Пассивные способы позволяют вернуть слежавшемуся продукту исходную текучесть или хотя бы уменьшить отрицательное влияние слеживания.

Для предотвращения слеживания проводят гидрофобизацию гидрофильных продуктов (модификация поверхности частиц

порошка с помощью ПАВ либо введение в систему твердых высокодисперсных нерастворимых в воде добавок), вводят в порошок водопоглощающие добавки (например, в сахар добавляют измельченную мальтозу или глюкозу; в поваренную соль, используемую для технических целей, – до 2% порошка цеолита); осуществляют укрупнение частиц порошка с образованием гранул или таблеток либо герметизируют емкости для хранения порошков.

### 14.3. Углеродные и оксидные нанотрубки

Еще одним примером дисперсных систем типа Т/Г (а по сути, Г/Т/Г) являются *углеродные нанотрубки* (УНТ), или *тубулены*, которые представляют собой протяженные цилиндрические структуры диаметром до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких миллиметров и состоят из одной или нескольких гексагональных графитовых плоскостей (графенов), свернутых в трубку, которая обычно заканчивается полусферической головкой.

Считается, что первооткрывателем УНТ является Сумио Ииджима (Япония), который в 1991 г. наблюдал структуры многослойных нанотрубок, изучая под электронным микроскопом осадки, образующиеся в процессе синтеза молекулярных форм чистого углерода, имеющего клеточную структуру (фуллеренов)\*.

Важно отметить, что УНТ являются одной из кристаллических форм углерода, наряду с другими его *аллотропными модификациями* – алмазом, графитом, карбином и др. (рис. 14.1). Углеродные нанотрубки вместе с фуллеренами и мезопористыми углеродными структурами образуют новый класс углеродных наноматериалов, или углеродных каркасных структур, со свойствами, которые значительно отличаются от других форм углерода, таких как графит и алмаз. Однако наиболее перспективными из них являются именно нанотрубки.

---

\* Существуют, однако, более ранние свидетельства открытия УНТ. Так, в 1974–1975 гг. Эндо и др. (Япония) опубликовали ряд работ с описанием тонких углеродных трубок диаметром менее 10 нм, полученных методом конденсации паров. В 1952 г. в статье Радушкевича и Лукьяновича (СССР) сообщалось об электронно-микроскопическом наблюдении волокон с диаметром порядка 100 нм, полученных при термическом разложении СО на железном катализаторе.

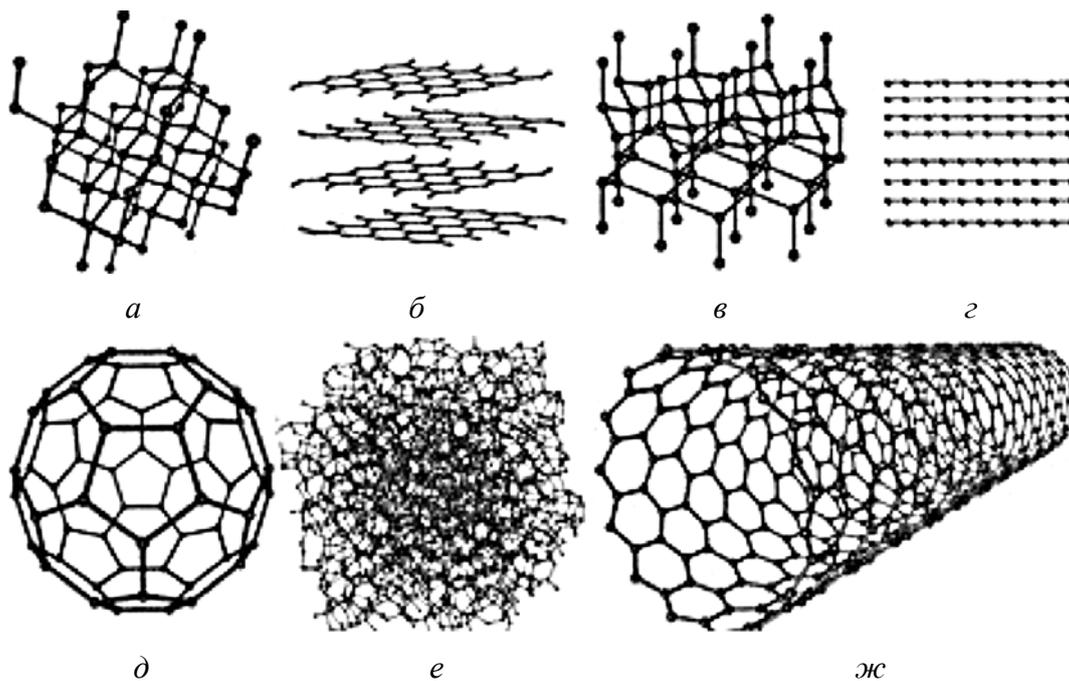


Рис. 14.1. Аллотропные модификации углерода:  
*a* – алмаз; *б* – графен; *в* – графит; *г* – карбин; *д* – фуллерен;  
*е* – технический углерод (сажа); *ж* – углеродная нанотрубка

Основная классификация нанотрубок проводится по количеству составляющих их слоев. *Однослойные (одностенные) нанотрубки* являются простейшим видом нанотрубок. Большинство из них имеют диаметр около нанометра при длине до нескольких микрон. Структуру однослойных нанотрубок можно представить как «обертывание» гексагональной сетки графита (графена), основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода, в бесшовный цилиндр. Верхние концы трубок закрыты полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шести- и пятиугольников, напоминающих структуру половины молекулы фуллерена (рис. 14.2).

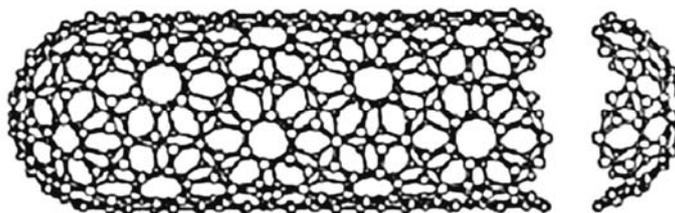


Рис. 14.2. Идеализированная модель однослойной нанотрубки

*Многослойные (многостенные) нанотрубки* состоят из нескольких слоев графена, сложенных в форме трубки. Расстояние между слоями, как и в кристаллическом графите, равно 0,34 нм. Многослойные нанотрубки могут представлять собой несколько однослойных нанотрубок, вложенных одна в другую (так называемая «матрешка»). В другом случае один «лист» графена оборачивается несколько раз вокруг себя, что похоже на прокрутку пергамента или газеты (модель «пергамента»).

Различают *металлические* и *полупроводниковые нанотрубки*. Металлические нанотрубки проводят электрический ток даже при абсолютном нуле температур, в то время как проводимость полупроводниковых трубок равна нулю при абсолютном нуле и возрастает при повышении температуры.

Наиболее распространенными методами синтеза УНТ являются *электродуговой метод*, *лазерная абляция* и *химическое осаждение из газовой фазы*. Сущность электродугового метода состоит в получении углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере гелия, на технологических установках для получения фуллеренов. Однако при синтезе УНТ используются другие режимы горения дуги: низкая плотность тока дугового разряда, более высокое давление гелия (~500 мм рт. ст.), катоды большего диаметра. Для увеличения выхода нанотрубок в графитовый стержень вводят катализатор (металлы группы железа), изменяют давление гелия и режим распыления. В катодном осадке содержание нанотрубок достигает 60%. Образующиеся нанотрубки длиной до 40 мкм растут от катода перпендикулярно его поверхности и объединяются в цилиндрические пучки диаметром ~50 мкм.

Метод лазерной абляции основан на испарении графитовой мишени в высокотемпературном реакторе. УНТ появляются на охлажденной поверхности реактора при конденсации графита из газовой фазы. Выход продукта в этом методе – ~70%. С его помощью получают преимущественно однослойные углеродные нанотрубки с контролируемым диаметром. Недостаток метода – высокая стоимость.

При получении УНТ методом химического осаждения из газовой фазы готовят подложку со слоем катализатора (частицы металлов группы железа). Диаметр нанотрубок, выращенных таким способом, зависит от размера металлических частиц. Подложку

нагревают примерно до 700°C. Для инициации роста нанотрубок в реактор вводят технологический газ (аммиак, азот, водород и т. д.) и углеродсодержащий газ (ацетилен, этилен, этанол, метан и т. д.). УНТ начинают расти на участках металлических катализаторов. Этот метод является основным коммерческим методом производства углеродных нанотрубок. Преимуществами данного метода считаются его относительно низкая стоимость (по сравнению с электродуговым методом и методом лазерной абляции), а также возможность получать вертикально ориентированные УНТ на желаемом субстрате, а также контролировать их рост посредством модификации катализатора.

Углеродные нанотрубки обладают уникальными свойствами: рекордными значениями удельной поверхности (в среднем до 1600 м<sup>2</sup>/г для одностенных УНТ), высочайшей прочностью (модуль Юнга одностенных УНТ составляет ~10<sup>12</sup> Па), способностью упруго удлиняться до 10–15%, сверхпроводимостью (при низких температурах), высокой чувствительностью проводимости к механическим напряжениям и магнитным полям, высокой эмиссионной способностью, а также капиллярными свойствами, для проявления которых необходимо открыть нанотрубки, т. е. удалить концевую их часть – крышечки. Один из способов удаления крышечек заключается в отжиге нанотрубок при температуре 850°C в течение нескольких часов в потоке углекислого газа. В результате окисления ~10% всех нанотрубок оказываются открытыми. Другой путь разрушения закрытых концов нанотрубок – выдерживание в концентрированной азотной кислоте на протяжении 4,5 ч при температуре 240°C. В результате такой обработки 80% нанотрубок становятся открытыми.

Жидкость проникает внутрь канала нанотрубки, если ее поверхностное натяжение не выше 0,2 Дж/м<sup>2</sup>, поэтому для ввода веществ внутрь нанотрубок используют растворители, имеющие низкое поверхностное натяжение. Так, для ввода в нанотрубки некоторых металлов применяют концентрированную азотную кислоту ( $\sigma \approx 0,043$  Дж/м<sup>2</sup>), после чего нанотрубки отжигают при 400°C в течение 4 ч в атмосфере водорода, что приводит к восстановлению металла. Таким путем были получены нанотрубки, содержащие никель, кобальт и железо. Наряду с металлами УНТ могут заполняться газообразными веществами, например водородом в молекулярном виде. Эта способность имеет большое практическое значение,

ибо открывает возможность безопасного хранения водорода, который можно использовать в качестве экологически чистого топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Одним из наиболее перспективных направлений применения УНТ является микроэлектроника, где они могут быть основой для создания новых типов транзисторов, нанопроводов, прозрачных проводящих поверхностей, суперконденсаторов, анодов топливных элементов, нанозондов и т. д. Высокая прочность нанотрубок обуславливает использование их при изготовлении сверхпрочных нитей («космический лифт»), нановесов, наполнителей композиционных материалов (нанокompозиты). Благодаря капиллярным свойствам УНТ можно применять как капсулы для активных молекул, контейнеры для хранения металлов и газов, нанопипетки и др. Нанотрубки перспективны для создания соединений между биологическими нейронами и электронными устройствами в новейших нейрокомпьютерных разработках, они могут служить компонентами дисплеев и светодиодов.

Одностенные нанотрубки (индивидуальные, в небольших сборках или в сетях) являются миниатюрными датчиками для обнаружения молекул в газовой среде или в растворах с ультравысокой чувствительностью – при адсорбции молекул на поверхности нанотрубки ее электросопротивление, а также характеристики нанотранзистора могут значительно изменяться. Такие нанодатчики могут использоваться для мониторинга окружающей среды, в военных, медицинских и биотехнологических сферах.

Наряду с преимуществами применения нанотрубок необходимо учитывать экологические проблемы, связанные с их получением и использованием. Так, при массовом производстве УНТ по методу химического осаждения из газовой фазы в окружающую среду выделяется значительное количество канцерогенных углеводородов, наиболее вредным из которых является полициклический бензопирен. При получении нанотрубок, изготовлении из них различного рода устройств и последующей эксплуатации этих устройств отдельные УНТ могут переходить в атмосферу, образуя довольно устойчивый аэрозоль. С течением времени частицы дисперсной фазы этого аэрозоля – нанотрубки, обладающие высокой подвижностью в газовой фазе и проникающей способностью, – могут попадать в детали различных устройств и в организм животных и человека (непосредственно или через продукты питания), причиняя значительный вред.

Открытие в 1991 г. УНТ стимулировало значительный интерес к *нанотубулярному состоянию вещества*. В последние годы получены нанотрубки различных дихалькогенидов металлов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  и др.), гексагональных нитрида ( $\text{BN}$ ), карбида ( $\text{BC}_x$ ) и карбонитрида бора ( $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ ), а также большого количества оксидов металлов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MoO}_3$  и др.). Современные методы получения нанотубулярных оксидов можно разделить на две группы: *химические* и *темплатные*. При химическом синтезе происходит самопроизвольное образование нанотрубок в результате взаимодействия исходных реагентов в различных состояниях: в водных или водно-органических средах, в твердой или парогазовой фазе, в ходе термолиза солей и т. д. Темплатный метод заключается в формировании наноструктур на поверхности твердых органических или неорганических веществ, задающих размеры и морфологию продукта.

Так, например, нанотубулярный  $\text{TiO}_2$  образуется в условиях гидротермального взаимодействия порошка диоксида титана (анатаза или рутила) с водным раствором  $\text{NaOH}$ .

Интересным является метод получения нанотрубок  $\text{TiO}_2$  путем анодного окисления полоски металлического титана в водном электролите, содержащем 0,5–3,5 мас. %  $\text{HF}$ . Пористый слой  $\text{TiO}_2$ , возникающий на поверхности металла, представляет собой высокоплотную однородную решетку из параллельно ориентированных трубок, открытых сверху и закрытых снизу. Средний диаметр трубок составляет 25–65 нм и увеличивается с ростом напряжения анодного окисления.

Для получения нанотрубок  $\text{V}_2\text{O}_5$  эффективным является золь-гель метод, приводящий к образованию ксерогеля с выраженной одномерной структурой. Полые нанотрубки  $\text{ZrO}_2$  прямоугольной внешней формы получают темплатным методом с использованием в качестве темплата УНТ. Аморфные полые нанотрубки  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  получают аналогичным образом, при этом в качестве темплата применяется тартрат аммония. Таким же способом получают тубулены  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и т. д.

Нанотубулярные (и другие наноструктурированные) формы оксидов металлов представляют значительный интерес. Так, материалы на основе нанотрубок  $\text{ZnO}$  могут получить широкое распространение в электронике, оптоэлектронике, оптике, солнечных батареях и сенсорах, а также служить фотокатализаторами.

Нанотрубки  $\text{TiO}_2$  предложено использовать при фотокатализе, а также в качестве светочувствительного материала для солнечных батарей. Интересно отметить, что фотокаталитическая активность диоксида титана в реакции окисления  $\text{NO}$  возрастает почти в 10 раз при переходе от пленки  $\text{TiO}_2$  (в модификации анатаза) к нанотрубкам. Кроме того, высокоупорядоченные блоки из нанотрубок диоксида титана оказались отличным реактором для фотолиза воды (эффективность фотолиза в ультрафиолетовом свете составляет  $\sim 13\%$ ).

Нанотрубки (в том числе многостенные) оксидов титана, ванадия и других переходных металлов могут быть использованы как компоненты катализаторов различных химических реакций (в частности, реакции дожигания угарного газа, для которой эффективным катализатором является материал на основе многостенных нанотрубок  $\text{TiO}_2$  и наночастиц платины). На основе нанотрубок  $\text{SnO}_2$  и композита  $\text{SnO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  разработаны сенсорные материалы для детектирования в атмосфере водорода.

# Раздел 15

## СИСТЕМЫ С ТВЕРДОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ

### 15.1. Твердые пены

В дисперсных системах типа Т/Г пузырьки газа окружены твердой оболочкой; подобные системы называются *твердыми пенами*. В отличие от жидких пен у твердых каркас, образованный ДСр, обладает прочностью и может противостоять внешнему усилию. Кратность твердых пен определяется соотношением

$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{т}}} = \frac{V_{\text{г}} + V_{\text{т}}}{V_{\text{т}}},$$

где  $V_{\text{п}}$ ,  $V_{\text{т}}$ ,  $V_{\text{г}}$  – объем пены, твердого каркаса, формирующего дисперсионную среду, и газовых включений соответственно.

Твердая пена образуется при застывании быстро извергающейся вулканической лавы, в которой под давлением растворены газы. При извержении вулкана давление падает, эти газы покидают лаву, вспенивая ее. Этот природный процесс воспроизводят при производстве твердых и эластичных пен, легких бетонов (пенобетонов), железобетонов и пористых строительных материалов. Примером последних является керамзит – пористый материал, получаемый из легкоплавкой глины и глинистого сланца. Твердые пены могут быть получены теми же способами, что и жидкие, но с последующим отверждением жидкой ДСр последних. В пищевой промышленности твердые пены получают вспениванием и при помощи пеносушки.

Типичной твердой пеной является хлеб, вспенивание которого протекает в процессе приготовления теста. В дрожжевом тесте газовая фаза ( $\text{CO}_2$ ) образуется при дрожжевом брожении, в кондитерских изделиях – при разложении пищевой соды или «пекарского порошка». Образующиеся в тесте пузырьки имеют круглую или овальную форму, расстояние между ними превышает 0,5 мм, а газопроницаемость практически отсутствует, вследствие чего поры в тесте не сливаются; объем газовой фазы в тесте может достигать 10 об. %.

В процессе выпечки хлеба газ в порах расширяется, а перегородки утончаются и могут разрываться. Поры увеличиваются в размерах и принимают неправильную форму; пористость выпеченного хлеба составляет от 52 до 76%, а диаметр пор мякиша хлеба из пшеничной муки достигает нескольких миллиметров.

*Пеносушка* представляет собой приготовление вспененной массы с одновременным высушиванием продукта. Образование пены приводит к резкому росту межфазной поверхности, что существенно ускоряет процесс сушки. При помощи пеносушки готовят сухое картофельное пюре, порошки пюре, соков и шипучих напитков, сухое молоко и многие другие продукты.

К твердым пенам относятся *пенопласты*, *поропласты* и *пеностекло*. В пенопластах дисперсной фазой является газ, пузырьки которого более или менее равномерно распределены по всему объему материала. Для создания в пластмассах, представляющих собой дисперсионную среду пенопластов, газовых пузырьков и ячеистой структуры применяют пенообразователи; образование газа обеспечивается за счет протекания химических, физических или механических процессов. Ячейки газа в пенопластах, в основном, изолированы. Если в материале преобладают сообщающиеся ячейки (иначе говоря, если газовая фаза является, по сути, непрерывной), то такой материал называют поропластом. Пено- и поропласты различаются по свойствам и применению. Поропласты проницаемы для воды и газов. Имеют по сравнению с пенопластами худшие тепло- и электроизоляционные свойства; при этом они (поропласты) характеризуются высокой звуко- и виброизоляционной способностью.

Среди поропластов особое место занимают пеноматериалы, относительное удлинение которых может достигать 300–400%. Такие материалы, называемые *поролонами*, получили широкое распространение. Малая объемная масса, плотность, составляющая всего 30–40 кг/м<sup>3</sup>, хорошие теплоизоляционные свойства, воздухонепроницаемость, стойкость по отношению к маслам, бензину и многим другим веществам позволяют применять их в качестве амортизационных, тепло- и звукоизоляционных материалов.

Поролоны используют для изготовления подушек сидений, матрацев, мебели, теплых прокладок одежды и обуви, а также для упаковки стеклянных изделий, посуды, мебели и других товаров.

При строительстве различных сооружений широко используют ячеистые бетоны, органические и минеральные пены, в том числе пеностекло. Последнее применяют также в фильтрах для очистки вод промышленных предприятий, для декоративной и звукоизоляционной отделки помещений.

## 15.2. Капиллярно-пористые тела

Особыми свойствами обладают *капиллярно-пористые тела*, твердая дисперсионная среда которых пронизана порами капиллярных размеров (см. подразд. 4.6). Если капилляры заполнены газом, то эти тела образуют систему Г/Т, если жидкостью – то Ж/Т. В случае, если жидкость заполняет только часть пор, образуется система типа Г, Ж/Т.

К капиллярно-пористым телам относятся древесина, ткани, бумага, кирпич, войлок, фетр и др. В зависимости от содержания влаги их можно относить к тому или иному типу перечисленных выше ДС.

Древесина имеет высокоразвитую капиллярно-пористую систему, сообщающую ей уникальные механические свойства, которые позволяют широко использовать ее как замечательный конструкционный материал.

Почвы также можно рассматривать как капиллярно-пористые тела. Пористость почв колеблется, в основном, в пределах от 40 до 60%. В торфяных почвах она возрастает и может достигать 90%, а в заболоченных снижается до 27%. Поровое пространство почв заполнено воздухом, в котором находится значительное количество различных летучих органических соединений, а также жидкая часть почвы – почвенный раствор, который и осуществляет перенос веществ внутри почвы, вынос различных веществ из нее, а также снабжение растений водой, минеральными и питательными веществами.

Одним из характерных свойств капиллярно-пористых тел является подъем жидкости в образующих эти тела капиллярах (при условии, что жидкость смачивает стенки капилляров). Поскольку размеры пор в капиллярно-пористых телах неодинаковы, а сами поры различным образом ориентированы в объеме тел и зачастую являются тупиковыми (односторонними), для определения

поднятия жидкости в капиллярно-пористых телах уравнение Жюрена в виде (3.6)–(3.8) обычно не используют, вводя в него различные поправочные коэффициенты, учитывающие особенности пористого материала.

Капиллярный подъем жидкости имеет место в процессе пропитки и увлажнения структурированных капиллярно-пористых тел, он определяет влагосодержание почв, питание растений и т. д.

### 15.3. Композиционные материалы

*Композиционные материалы* представляют собой системы, состоящие из двух (и более) различных твердых фаз (Т/Т). Сплошная фаза (ДСр) в этом случае называется *матрицей (основой)*, а распределенная в ней в виде частиц, волокон или пленок (ДФ) – *наполнителем*, или *упрочнителем*. Если в качестве матрицы выступает полимер, то его обычно называют *связующим*. Среди систем типа Т/Т композиционные материалы являются наиболее ярко выраженными представителями гетерогенно-дисперсных систем. По форме дисперсий их разделяют на *волокнистые* (упрочненные волокнами или нитевидными кристаллами), *дисперсно-упрочненные* (мелкие частицы ДФ распределены по объему матрицы) и *слоистые* (в этом случае композит представляет собой совмещенные пленки, или слои, различных фаз).

Композиционные материалы не являются просто комбинацией составляющих их элементов, а обладают новыми, присущими только им, в силу их особого строения, свойствами, которые можно регулировать путем изменения адгезии между матрицей и наполнителем, вариацией количественного соотношения между компонентами (концентрацией наполнителя), заменой одного наполнителя другим, а также изменением формы и размеров частиц наполнителя. За счет этого можно в широких пределах регулировать прочность, упругость, эластичность, пластичность, истираемость, жаропрочность, звукопоглощаемость, электропроводность и другие функциональные свойства композиционных материалов.

Главным условием образования композиционного материала является хорошая адгезия между наполнителем и матрицей, которая способствует уплотнению матрицы за счет уплотнения поверхностных слоев на межфазных границах, а также передаче нагрузок

от одной фазы к другой, что обеспечивает хорошие конструкционные свойства композитов. Прочностные свойства композиционных материалов сильно возрастают при образовании в объеме матрицы пространственной сетки из частиц ДФ; такие структуры формируются при концентрации наполнителя тем меньшей, чем больше анизометрия образующих его частиц. Наиболее эффективны в этом отношении волокнистые наполнители, широко используемые в качестве армирующих материалов.

Природа наполнителя, дисперсность и форма его частиц во многом определяют прочностные, упругие и другие механические свойства пространственных сеток. Минеральные наполнители увеличивают жесткость материала, рост дисперсности волокон приводит к увеличению упругой деформации. Каучукоподобные наполнители придают материалу эластичность и ударную прочность.

К композиционным относятся материалы, образующиеся при направленной кристаллизации эвтектических структур. Моно- и поликристаллические нити или частицы внутри сплошной фазы формируются при твердении расплавов с добавлением катализаторов кристаллизации. Таким способом получают металлические и стеклокристаллические материалы (*ситаллы*), а также некоторые виды керамики и минеральных бетонов.

Примерами композитов с полимерной матрицей являются *резина* и *эбонит*. В качестве наполнителя каучуковой матрицы резины используют сажу или белую сажу (гидрофобизованный высокодисперсный диоксид кремния), которые резко повышают прочность резины. В то время как резина обладает эластическими свойствами, эбонит представляет собой твердый материал высокой прочности, матрицей которого является вулканизированный сырой каучук, а наполнителем – сажа, антрацитовая пыль и др.

При изготовлении *стеклопластиков* для армирования полимеров используют волокнистые наполнители. Стекловолокно получают путем продавливания стекломассы через фильеры, при разделении ее струи перегретым паром, сжатым воздухом и т. д. Матрицей в стеклопластиках обычно являются эпоксидные или полиэфирные смолы, с которыми у стекла обеспечивается удовлетворительная адгезия. Стеклопластики при низкой плотности характеризуются прочностью, приближающейся к прочности стали, и используются при изготовлении труб, баков, контейнеров, вагонов и др.

Примером металлического композиционного материала является *спеченный алюминиевый порошок* (САП), представляющий собой алюминий, упрочненный дисперсными частицами оксида алюминия. Исходным материалом для САП служит алюминиевая пудра, содержащая от 6 до 22%  $Al_2O_3$  в виде чешуек со средним размером до 10–15 мкм и толщиной менее 1 мкм. Исходную смесь порошков прессуют, после чего спекают при 450–500°C, в результате чего формируется САП. Этот материал характеризуется большой удельной прочностью\* и особенно высокой теплопрочностью. С ростом содержания  $Al_2O_3$  предел прочности и твердость материала увеличиваются, а пластичность и удельная теплопроводность уменьшаются. САП применяют в качестве замены теплостойких и нержавеющей сталей в авиации, атомной технике, химической промышленности и т. д.

*Керметы* сочетают свойства керамики (тугоплавкость, высокие твердость и жаростойкость) и металлов (высокие электропроводность, пластичность и др.) и относятся к металлокерамическим материалам.

Из композиционных материалов на минеральной основе можно отметить стеклокристаллические материалы – *ситаллы*, которые получают путем частичной кристаллизации стекла при наличии катализатора кристаллизации. В качестве сырья для ситаллов используют отходы стекольного производства, металлургические шлаки и т. д. При охлаждении расплава шихты в нем образуются зародыши кристаллизации (катализаторы), на которых затем кристаллизуется сама стекломасса. В зависимости от состава и термической предыстории материал может содержать до 95% кристаллической фазы с размерами кристаллитов от 40 до 2000 нм. Ситаллы характеризуются высокой твердостью, термической и химической стойкостью, при этом они легче алюминия и почти в 5 раз прочнее обычного стекла.

## 15.4. Нанокompозиты

В зависимости от размера частиц наполнителя (ДФ) в композиционных материалах различают *макро-*, *микро-* и *нанокompозиты*. В первых размер частиц ДФ довольно велик ( $d_{ДФ} > 10$  мкм), поверхность раздела фаз в них не очень развита, вследствие чего

---

\* Удельная прочность представляет собой отношение прочности материала к его плотности.

свойства таких материалов являются, по сути, промежуточными между свойствами матрицы и наполнителя (особые свойства композиционных материалов для них слабо выражены). Размеры частиц наполнителя в микрокомпозитах варьируются в пределах  $0,1 \text{ мкм} < d_{\text{ДФ}} < 10 \text{ мкм}$ , поэтому межфазная поверхность в этих материалах довольно развита и определяет особые характеристики микрокомпозитов (к которым относится большинство традиционных композиционных материалов: САП, керметы, ситаллы и т. д.).

В *нанокомпозитах* размер частиц ДФ очень мал и изменяется от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров; поверхность раздела фаз ДФ/ДСр в таких материалах высокоразвита, вследствие чего в поверхностном (высокоэнергетическом) состоянии находится большая часть веществ, составляющих нанокомпозит, а сам материал ввиду особенностей своей микроструктуры приобретает уникальные свойства\*.

В настоящее время в качестве наполнителей нанокомпозитов используют следующие материалы:

- углеродные нановолокна и нанотрубки, в том числе с привитыми функциональными группами;
- металлические, оксидные и гидроксидные нанотрубки (BN, MoS<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> и др.);
- короткие нановолокна и наностержни, в том числе металлические (Ag, Bi, In), полупроводниковые (GaP, InP), нитридные (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) и оксидные (TiO<sub>2</sub>);
- наночастицы сферической или неправильной формы (металлы, неметаллы, сплавы, простые и сложные оксиды и др.).

В зависимости от содержания и вида наноразмерных частиц наполнителя нанокомпозиты можно разделить на несколько групп. К первой группе относятся материалы, армированные путем введения в их состав нановолокон (*вискеров*) в количестве 10–40 мас. %; свойства таких материалов во многом подобны свойствам традиционных композитов, армированных волокнами (микрокомпозитов). Нанокомпозиты с наноразмерными частицами наполнителя относятся ко второй группе; такие материалы

---

\* Если размер частиц наполнителя уменьшается до нескольких нанометров (хотя бы в одном направлении), то наноматериал начинает проявлять так называемые *квантовые свойства* (туннелирование электронов через межфазную поверхность и т. д.), что приходится учитывать при его использовании.

называют также *дисперсно-упрочненными*, или *наноструктурированными*. Эффект упрочнения для нанокомпозитов второй группы достигается даже при очень низком содержании наполнителя (0,01–0,50 мас. %), кроме того, композит приобретает совершенно новые функциональные свойства. К дисперсно-упрочненным материалам относятся, в основном, материалы на основе металлических матриц (Al, Cu и их сплавы), в которых дисперсная фаза представлена наночастицами оксидов металлов, углерода (в различных аллотропных формах) и т. д.

Широкое распространение получили *полимерматричные композиты* с различными наполнителями. Переход от микро-размерных наполнителей к наноразмерным существенно изменяет ряд эксплуатационных и технологических свойств этих материалов. Так, введение 4–8 мас. % УНТ в полимерные мембраны приводит к значительному повышению селективности их газопроницаемости. Добавка 0,6 мас. % УНТ в полимерную матрицу вызывает увеличение ее прочности в 4 раза; по оценкам, если нанотрубки будут занимать 10% объема полимера, то прочность композита может более чем в 20 раз превысить прочность исходной матрицы. На основе *металлополимеров* в настоящее время производятся электропроводящие композиционные материалы для нагревательных панелей.

Гранулированные сорбенты, представляющие собой нанокомпозиты на основе глинистых минералов и биоцидных полиэлектролитов, находят применение при очистке воды от тяжелых металлов и органических загрязнителей, для концентрирования металлов и улучшения агротехнических свойств почвы.

Полимерматричные нанокомпозиты на основе слоистых природных и синтетических материалов лежат в основе нового класса композиционных материалов – *гибридных нанокомпозитов*. Эти материалы включают в свой состав частицы как органических (в том числе в виде макромолекул), так и неорганических материалов, диспергированных до наноразмерного уровня и образующих между собой устойчивые химические связи. Гибридные нанокомпозиты используются в качестве энергетических материалов, при производстве сенсоров, некоторых видов керамики, тонкопленочных структур, оптических покрытий и характеризуются свойствами, резко отличающимися от свойств макрокомпозитов на основе тех же компонентов.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по созданию полимерных нанокомпозитов с применением слоистых силикатов, способных к *эксфолиации* (расслоению) на отдельные слои нанометровой толщины в полимерной матрице. Наноматериалы с высокой степенью эксфолиации слоистых частиц обладают повышенными жесткостью, деформационной теплостойкостью и термостойкостью, улучшенными барьерными свойствами и повышенной огнестойкостью при низком содержании наполнителя. Например, по сравнению с чистым полиимидом влагопроницаемость полиимидного нанокомпозита, содержащего 2 мас. % силиката, снижается на 60%, а коэффициент термического расширения – на 25%. Следует отметить, что основная проблема при создании слоистых нанокомпозитов на основе силикатов – обеспечить равномерное раскрытие слоистых структур и распределение наполнителя по матрице.

Интересным представителем нанокомпозитов является *углеродный нанокомпозит* – материал, в котором наночастицы углерода распределены в связывающей их углеродной матрице. В отличие от других нанокомпозитов эти материалы получают по одностадийной технологии, что является их несомненным преимуществом, а уникальные свойства углеродных нанокомпозитов, многократно превосходящие свойства углеродных материалов традиционной технологии, обеспечивают работоспособность как передовых конструкций новой техники (термоядерный реактор, искусственный клапан сердца), так и традиционных материалов современного машиностроения (торцевые уплотнители высокотемпературных агрессивных сред, антифрикционные вкладыши газодинамических подшипников и т. д.).

# Раздел 16

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 16.1. Коллоидная химия высокомолекулярных соединений

*Высокомолекулярными соединениями* (ВМС), или *полимерами*, называют вещества, состоящие из большого числа одинаковых звеньев (*мономеров*) и характеризующиеся большой молекулярной массой. Различают природные и синтетические ВМС. К первым относятся белки, крахмал, целлюлоза и многие другие полисахариды; примерами последних являются полиэтилен, фторопласты, полиамид, полистирол и т. д. Значительная часть природных ВМС, в отличие от синтетических, способна растворяться в воде.

Молекулярная масса ВМС очень велика и составляет порядка  $10^4$ – $10^6$  а. е. м. (для сравнения, молекулярная масса воды равна 18 а. е. м.); размеры макромолекул полимеров также велики и в вытянутом состоянии могут достигать микрометра, т. е. соизмеримы с размерами частиц дисперсной фазы в коллоидных растворах и микрогетерогенных системах. Поскольку температура кипения ВМС намного выше температуры разложения, они существуют только в жидком или твердом состоянии.

Растворы ВМС обладают свойствами как истинных, так и коллоидных растворов, а также рядом специфических, присущих только им, свойств, а именно:

1) как *коллоидные растворы* они способны переходить в золь при замене растворителя; в них может протекать *студнеобразование* (что аналогично гелеобразованию для коллоидных растворов); для растворов ВМС характерны броуновское движение, диффузия и рассеяние света; в растворах ВМС могут образовываться ассоциаты молекул, размеры которых соизмеримы с размерами частиц ДФ эмульсий, суспензий и пен;

2) как *истинные растворы* они лиофильны, т. е. способны образовываться самопроизвольно (сухой остаток ВМС при кон-

также с растворителем может переходить в раствор) и являются термодинамически устойчивыми;

3) для растворов ВМС характерны анизотропия вязкости в зависимости от структуры и свойств растворителя, что можно отнести к их *специфическим свойствам*.

В зависимости от природы растворителя ВМС могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Так, желатин, представляющий собой белок (природное ВМС), при нагревании в воде образует истинный раствор. При замене воды на этиловый спирт истинный раствор желатина переходит в коллоидный (золь). Натуральные и синтетические каучуки растворимы в бензине, бензоле и других углеводородных растворителях, но нерастворимы в воде и образуют в ней коллоидные растворы, называемые *латексами*.

## 16.2. Структура макромолекул и свойства растворов высокомолекулярных соединений

В зависимости от *строения* полимерной цепи различают *линейные, разветвленные* и *пространственные (сетчатые, или сшитые) макромолекулы* (рис. 16.1).

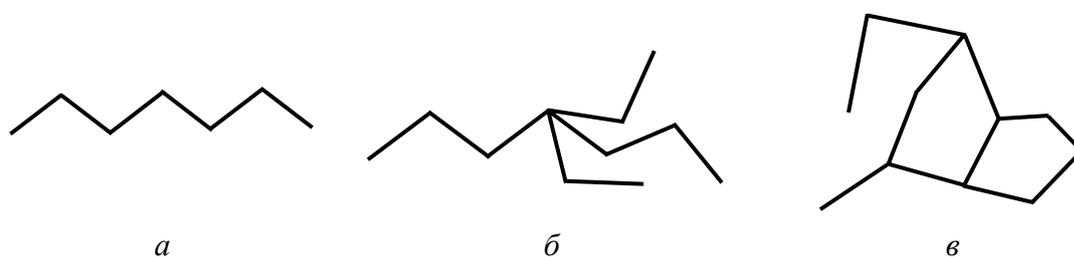


Рис. 16.1. Линейная (а), разветвленная (б) и пространственная (в) структуры макромолекул ВМС

Линейные полимеры образуются из моно- или бифункциональных молекул мономера, причем при росте полимерной цепи функциональность полимера не изменяется. Типичным примером линейного полимера является полиэтилен  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ . Линейные полимеры высокоэластичны и хорошо растворимы. Применение этих ВМС основано на их способности образовывать нити (волокна).

Пространственные полимеры образуются, когда функциональность молекул мономера больше двух, а функциональность полимера увеличивается в процессе роста цепи. Эти ВМС менее эластичны, характеризуются большей твердостью, менее растворимы, но способны к набуханию. Примером таких полимеров служат фенолформальдегидные смолы (ФФС).

Разветвленные полимеры, как и пространственные, получают из мономеров, функциональность которых больше двух; при определенных условиях в процессе полимеризации образуются боковые ответвления от основной цепи. По свойствам разветвленные полимеры занимают положение, промежуточное между линейными и пространственными. Типичным разветвленным полимером является крахмал.

По способности к электролитической диссоциации ВМС разделяют на *неэлектролиты* и *полиэлектролиты*, среди которых различают *поликислоты*, *полиоснования* и *полиамфолиты*.

Для полимеров характерно наличие двух типов связи:

- *химические связи*, соединяющие атомы в полимерной цепи (энергия связи порядка десятков и сотен килоджоулей на моль);
- *межмолекулярные связи*, возникающие за счет сил Ван-дер-Ваальса (или водородных связей) и связывающие между собой макромолекулярные цепи и звенья (энергия связи порядка единиц и десятков килоджоулей на моль).

Наличие двух типов связей обуславливает вращение мономерных звеньев и гибкость макромолекул, что позволяет им принимать различные конформации. **Конформациями** называют пространственные энергетически неравноценные формы макромолекул, возникающие в результате вращения звеньев вокруг химических связей (без их разрыва). В результате конформационных изменений макромолекулы могут принимать различную форму: *линейную*, *клубка*, *глобулы*.

Под глобулой понимают частицу, образованную из скрученной макромолекулы. В отличие от клубка, размеры которого вследствие конформационных флуктуаций могут изменяться, а сама форма образуется за счет преимущественного взаимодействия между звеньями, в глобуле осуществляется связь между соседними звеньями, и макромолекула как бы сворачивается на себя. В результате глобула имеет постоянные размеры, а ее плотность приближается к плотности соответствующего ВМС.

Конформация играет определенную роль в процессе черствения хлеба, которое вызвано, в частности, взаимодействием между крахмалом и белком в мякише хлеба. Гибкие звенья в макромолекулах крахмала сближаются и связываются с макромолекулами белка; одновременно выделяется влага. В результате возникает более прочная структура мякише.

В отличие от истинных и коллоидных растворов, для которых осмотическое давление определяется формулами (8.16)–(8.18), осмотическое давление растворов ВМС рассчитывается по формуле

$$\pi = \frac{c}{M}RT + bc^2, \quad (16.1)$$

где  $c$ ,  $M$  – молярная концентрация и молярная масса полимера соответственно;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $b$  – второй вириальный коэффициент.

Параметр  $b$  (второй вириальный коэффициент) отражает флуктуацию конформационных структур макромолекул. Разделив уравнение (16.1) на концентрацию ( $c$ ), получим выражение

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + bc, \quad (16.2)$$

в котором  $\pi / c$  – *приведенное осмотическое давление*.

Для идеальных и большинства реальных истинных и коллоидных растворов величина  $\pi / c$  не зависит от концентрации раствора. Для растворов ВМС параметр  $\pi / c$  при изменении концентрации изменяется вследствие различия конформационных форм макромолекул. Уравнение (16.2) в координатах  $\pi / c = f(c)$  является уравнением прямой линии, тангенс угла наклона которой численно равен коэффициенту  $b$ , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат (при  $c = 0$ ), соответствует величине  $RT / M$ . Таким образом, по зависимости осмотического давления раствора ВМС от концентрации можно определить молекулярную массу полимера\*. Наиболее точные результаты этот метод дает для ВМС, макромолекулы которой имеют молекулярную массу в пределах  $10^4$ – $2 \cdot 10^5$  а. е. м.

---

\* Поскольку осмотическое давление зависит от числа частиц, осмометрический метод позволяет определить среднечисловую молекулярную массу макромолекул ВМС.

Молекулярную массу ВМС можно определить также при помощи вискозиметрического метода. Вязкость растворов ВМС зависит от концентрации ВМС и температуры, а также от природы растворителя. Растворители способны влиять на конформационную форму макромолекул полимера и за счет этого изменять вязкость раствора. Для растворов ВМС различают *относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкость*. Относительная вязкость ( $\eta_{\text{отн}}$ ) – отношение вязкости раствора ВМС ( $\eta$ ) к вязкости растворителя ( $\eta_0$ ). Если плотности раствора и растворителя близки (разбавленные растворы ВМС), то  $\eta_{\text{отн}}$  можно найти как

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (16.3)$$

где  $\tau$ ,  $\tau_0$  – время истечения определенного объема раствора ВМС и растворителя из вискозиметра соответственно.

Удельная вязкость раствора ВМС показывает возрастание вязкости раствора ВМС по сравнению с вязкостью растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}. \quad (16.4)$$

Штаудингером была установлена взаимосвязь между удельной вязкостью разбавленных растворов полимеров, молекулярной массой и концентрацией растворенного вещества ( $c$ ):

$$\eta_{\text{уд}} = kMc, \quad (16.5)$$

где  $k$  – коэффициент, постоянный для растворов ВМС одного гомологического ряда в данном растворителе;  $M$  – средняя (средне-массовая) молекулярная масса полимера.

*Уравнение Штаудингера* (16.5) описывает предельный случай, когда отсутствует взаимодействие между макромолекулами и они в растворе имеют линейную форму (выпрямлены). В отсутствие взаимодействия величина  $\eta_{\text{уд}} / c$  не зависит от концентрации (при  $M = \text{const}$ ). Вместе с тем, согласно результатам исследований, приведенная вязкость увеличивается с ростом  $c$ , что обусловлено усилением взаимодействия между макромолекулами, приводящим к изменению конформации и ориентации их в растворе.

По этой причине при описании свойств растворов ВМС удобнее использовать понятие приведенной вязкости, представляющей собой отношение удельной вязкости к концентрации раствора:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}. \quad (16.6)$$

Обычно приведенная вязкость линейно зависит от концентрации ВМС. Из зависимости  $\eta_{\text{пр}} = f(c)$  (рис. 16.2) можно определить величину, называемую характеристической вязкостью:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}. \quad (16.7)$$

Характеристическая вязкость  $[\eta]$  может быть введена в предыдущее уравнение вместо переменной  $\eta_{\text{уд}} / c$ :

$$[\eta] = kM. \quad (16.8)$$

Для данной пары веществ (растворитель и ВМС) характеристическая вязкость является условной, но постоянной величиной; она не зависит от концентрации раствора, конформационных состояний макромолекул и связана с молекулярной массой ВМС (уравнение (16.8)). Полное выпрямление молекул полимера в растворе почти никогда не реализуется практически, эти молекулы всегда в той или иной степени свернуты в клубки, обладающие меньшим гидростатическим сопротивлением, чем растянутые молекулы. Влияние обоих факторов учитывается формулой

$$[\eta] = kM^{\alpha}, \quad (16.9)$$

где  $\alpha$  – постоянная для данного полимергомологического ряда, характеризующая свертывание макромолекул в растворе. Для жестких линейных или вытянутых макромолекул  $\alpha \approx 1$ , для гибких, близких по форме к сферическим, молекул  $\alpha \approx 0,5$ . Для сильно заряженных ионов полиэлектролитов  $\alpha \approx 2$ .

Соотношение (16.9) называют *уравнением Марка – Куна – Хаувинка*.

По известным значениям коэффициентов  $k$  и  $\alpha$  и определенной экспериментально характеристической вязкости на основании уравнения (16.9) можно найти среднюю молекулярную массу

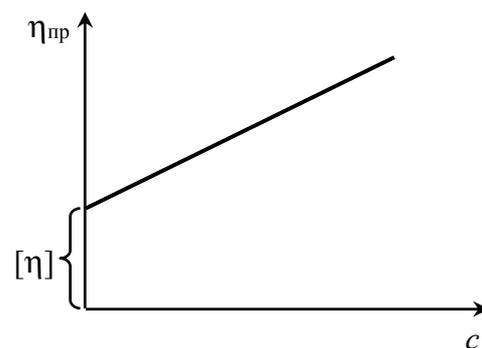


Рис. 16.2. Изменение приведенной вязкости в зависимости от концентрации ВМС

полимера. Зная молекулярную массу, можно рассчитать средний размер макромолекулы ( $r$ ), используя соотношение

$$r = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi\rho N_A}}, \quad (16.10)$$

где  $\rho$  – плотность полимера.

Определяемый по уравнению (16.10) параметр  $r$  является эффективным радиусом макромолекул ВМС в тех случаях, если они имеют линейную форму и в растворе образуют глобулы.

### 16.3. Набухание

При взаимодействии ВМС с растворителем происходит их **набухание**, под которым понимают увеличение объема и массы полимера во времени при контакте с растворителем. При набухании объем и масса полимера могут возрасти в 10–15 раз. Следует понимать, что при набухании происходит увеличение массы не самого полимера, а так называемой «полимерной матрицы», состоящей из полимера и связанного им растворителя. Состояние полимера (ВМС) в растворе характеризуют при помощи **гидродинамического объема**, представляющего собой объем полимерного клубка (молекулы ВМС) в растворе. Величина гидродинамического объема зависит от молекулярной массы полимера, а также от интенсивности взаимодействия ВМС и растворителя, и может изменяться в широких пределах.

Количественной мерой набухания является *степень набухания*:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (16.11)$$

где  $m$ ,  $V$  – соответственно масса и объем набухшего полимера;  $m_0$ ,  $V_0$  – соответственно масса и объем сухого полимера.

Набухание может быть **ограниченным** и **неограниченным**. В случае ограниченного набухания степень набухания полимера достигает предельного при данной температуре значения ( $\alpha_\infty$ ) (рис. 16.3, кривая 1) и после этого не изменяется. При неограниченном набухании (рис. 16.3, кривая 2)  $\alpha$  достигает максимального значения и затем уменьшается вследствие растворения полимера.

Таким образом, в этом случае набухание является первой стадией растворения ВМС.

Причина набухания состоит в различии свойств ВМС и растворителя, который является низкомолекулярным веществом. Переход макромолекул в растворитель происходит очень медленно, в то время как молекулы растворителя достаточно быстро проникают в сетку полимера, раздвигая цепи и увеличивая его объем. Иначе говоря, процесс набухания представляет

собой *одностороннее смещение*, обусловленное большим различием в размерах молекул. Стоит подчеркнуть, что набухание – не просто механическое вхождение молекул растворителя в пустоты полимера, а межмолекулярное взаимодействие, обусловленное, главным образом, сольватацией макромолекул. Вследствие этого процесс набухания «специфичен»: ВМС набухает не в любом, а только в «хорошем» растворителе, с которым его молекулы интенсивно взаимодействуют. Так, полярные полимеры набухают в полярных растворителях (белки в воде), а неполярные – в неполярных (каучук в бензоле или бензине).

Линейные полимеры обычно хорошо набухают в «хороших» растворителях, особенно при повышенных температурах, поскольку работа раздвижения макромолекул в них меньше энергии сольватации. Пространственные полимеры, наоборот, набухают ограниченно, так как их растворение потребовало бы разрыва химических связей, образующих пространственную структуру, а на такой разрыв энергии сольватации недостаточно. Полимеры, сшитые короткими мостичными связями, как правило, вообще не набухают. Так, натуральный каучук (линейный полимер) неограниченно набухает в бензоле, вулканизированный каучук (пространственная структура) ограниченно набухает в бензоле, а эбонит (сшитый каучук) вообще не набухает.

Введение в полимер полярных групп уменьшает степень набухания в неполярных растворителях и увеличивает – в полярных.

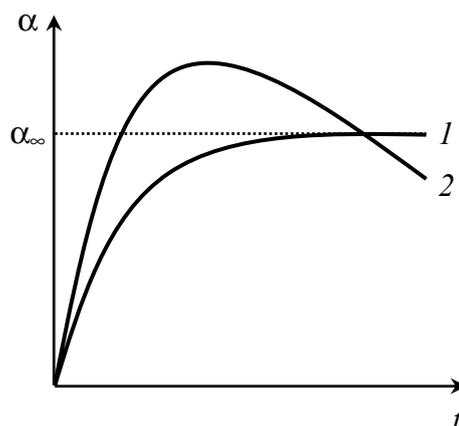


Рис. 16.3. Кинетические кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания

Процесс набухания идет самопроизвольно, так как при  $p, T = \text{const}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta s < 0.$$

Можно выделить две стадии набухания. На первой происходит сольватация макромолекул, при этом выделяется теплота ( $\Delta H_1 < 0$ ); энтропия остается постоянной или незначительно снижается ( $\Delta s_1 \approx 0$  или  $\Delta s_1 < 0$ , поскольку объем системы немного уменьшается).  $|\Delta H_1| > |T\Delta s_1|$ , и степень набухания невелика. Как видно, первая стадия набухания обусловлена *энтальпийным фактором*. На второй стадии теплота сольватации не выделяется ( $\Delta H_2 \approx 0$ ), но возрастает энтропия системы ( $\Delta s_2 > 0$ ), поскольку разрыхление сетки полимера увеличивает число конформаций. Таким образом, вторая стадия набухания определяется *энтропийным фактором*:

$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - T\Delta s_2 < 0.$$

Если набухание заканчивается растворением полимера, то речь идет о неограниченном набухании. Ограниченно набухший полимер называют *студнем*.

#### 16.4. Студни, их образование и свойства

В системах, содержащих ВМС, могут образовываться структурированные системы, называемые студнями. *Студнеобразование* есть не что иное, как процесс появления и постепенного упрочнения в застудневающей системе пространственной сетки. Свойства студней во многом подобны свойствам гелей, однако имеются и некоторые отличия.

1. Причина застудневания заключается в образовании связей между отдельными макромолекулами ВМС, поэтому студни следует рассматривать как *гомогенные системы*. Гели же образуются в результате взаимодействия коллоидных частиц и поэтому являются гетерогенными системами.

2. Пространственная сетка в гелях образуется за счет ван-дер-ваальсовых сил (и является довольно слабой), в студнях – за счет химических и водородных связей (и достаточно прочна).

3. Связи в студнях возникают не только на концах макромолекул, но и между любыми их участками, где имеются группы, спо-

собные взаимодействовать между собой. Вследствие этого структурно-механические свойства гелей и студней различаются.

Студнеобразование может происходить при ограниченном набухании ВМС (набухание желатина в воде), а также в истинных растворах ВМС. На процесс студнеобразования из растворов влияют: концентрация ВМС в растворе, форма и размер молекул ВМС, температура, время, наличие индифферентных электролитов (ионная сила раствора), рН среды.

Очевидно, повышение концентрации ВМС в растворе способствует студнеобразованию, поскольку при этом возрастает частота столкновений между макромолекулами и увеличивается количество связей, образующихся в единице объема.

Чем более распрямлена макромолекула, тем легче доступ к тем ее частям, которые могут вступать во взаимодействие; вследствие этого для студнеобразования необходимы условия, при которых макромолекулы не свертываются в клубки. ВМС, макромолекулы которых имеют вытянутую форму, образуют студни даже в очень разбавленных растворах. Так, агар-агар образует студень при содержании 0,1%, а желатин – 0,5% сухого вещества. В морских медузах, представляющих собой «живой» студень, количество воды доходит до 99%.

Если повышение температуры не приводит к необратимым химическим изменениям в растворе ВМС, то оно обычно препятствует застудневанию из-за возрастания интенсивности теплового движения сегментов и уменьшения из-за этого числа и длительности существования связей между макромолекулами. Снижение температуры может вызвать застудневание истинного раствора ВМС. Так, 30%-ный водный раствор желатина застудневает при температуре 30°C, более разбавленный 10%-ный раствор для застудневания требует более низкой температуры – 22°C. Переход раствора ВМС в студень при изменении температуры идет *непрерывно*, т. е. в этом случае нет речи о постоянной температуре перехода (как, например, при кристаллизации или конденсации).

Поскольку застудневание есть процесс появления и *постепенного упрочнения* пространственной сетки, время в этом процессе играет положительную роль. Важно, однако, понимать, что образование студня может происходить только в системах с достаточно высокой концентрацией ВМС и при достаточно низких температурах. С другой стороны, если студень получают в результате

ограниченного набухания сухого ВМС, то, в зависимости от природы полимера, растворителя и температуры, для этого требуется определенное время. Так, для набухания желатина в холодной воде необходимо 35–40 мин.

Действие электролитов на застуднение белков противоположно действию этих электролитов на набухание. Ионы, увеличивающие набухание, замедляют застуднение или делают его невозможным. Наоборот, ионы, уменьшающие объем набухшего студня, способствуют застуднению. Как и на набухание, на застуднение влияют, главным образом, анионы.

Влияние рН проявляется наиболее ярко, если ВМС является амфотерным (например, для белков). Лучше всего застуднение идет при значении рН, отвечающем *изоэлектрической точке* (ИЭТ), поскольку при этом по всей длине молекулярной цепи расположено одинаковое число противоположно заряженных ионизированных групп, что способствует возникновению связей между отдельными макромолекулами. При уходе от ИЭТ (в любую сторону) макромолекулы приобретают одноименные заряды, что препятствует студнеобразованию. При добавлении больших количеств кислоты или щелочи степень ионизации макромолекул уменьшается и тенденция к застуднению вновь увеличивается.

Подобно гелям, студни обладают свойствами как твердых тел, так и жидкостей. Подобно твердым телам, студням присущи такие механические свойства, как упругость, прочность, эластичность, способность сохранять определенную форму.

В отличие от гелей, студни не тиксотропны; причина этого в том, что в студнях пространственная сетка образована химическими или водородными связями, которые при разрыве не восстанавливаются, поскольку в местах разрыва вследствие взаимодействия с растворителем изменяется состав.

В студнях содержится большое количество воды, поэтому для них характерны некоторые свойства жидкостей: так, низкомолекулярные вещества, высокодисперсные золи, а также растворы ВМС, содержащие относительно небольшие макромолекулы, способны диффундировать в студни.

Характерным свойством студней является *синерезис* – постепенное сжатие пространственной сетки с выделением части жидкости. Заполняющую сетку студня жидкость часто называют *интермицеллярной*, ее можно разделить на *свободную*, которая

механически включена в каркас студня и не входит в сольватные оболочки макромолекул, и *связанную*. Количество связанной воды в студне зависит от степени гидрофильности макромолекулы: чем больше гидрофильных групп, тем больше в студне связанной воды. Связанная вода обладает особыми свойствами: большой плотностью, пониженной температурой замерзания и т. д. Связанная вода студней играет значительную роль: ее присутствие в почве, растениях, живых организмах обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает «водные запасы», определяет морфологические структуры клеток и тканей. В человеческом организме доля связанной воды у младенцев составляет ~70%, а у пожилых людей – до 40%, что обуславливает появление морщин, дряблость кожи и т. д. В человеческом организме, таким образом, синерезис идет достаточно медленно и его скорость индивидуальна.

Электропроводность студней близка к проводимости растворов, из которых они образовались. Подобно золям и растворам ВМС, студни обладают способностью рассеивать свет. Удивительным свойством студней является их «память»: если высушить при низкой температуре до одного и того же содержания влаги два студня, один из которых был получен из разбавленного, а другой из концентрированного раствора желатина, а затем дать им снова набухнуть в воде, то первый студень набухнет значительно больше второго. Причина этого заключается в том, что при высушивании студней в них до известной степени сохраняется внутренняя структура, возникшая при их образовании.

## 16.5. Белки

Белки входят в состав всех живых организмов и составляют необходимую часть продуктов питания. Микробиологические и биохимические процессы в организмах и некоторых технологических циклах во многом определяются свойствами белков. Являясь одновременно высокомолекулярными соединениями и полиэлектролитами, белки также проявляют ряд специфических коллоидно-химических свойств.

Липофильность (гидрофильность) белков как ВМС определяет их способность к поглощению жидкости (воды), набуханию

и образованию студней. Набухший в воде белок пшеничной муки образует клейковину, студни из которой обладают свойствами как твердого тела, так и жидкости. Проникновение воды в макромолекулы белков обусловлено выравниванием концентрации (которая для воды в растворе значительно больше, чем в макромолекуле); такой процесс иногда называют *осмотическим*. Поскольку обратный процесс исключен, поглощенная белком вода оказывается осмотически связанной, а ее доля достигает 75% от массы сухого белка.

Образование студня и его синерезис имеют место при свертывании крови: под действием фермента растворимый *фибриноген* превращается в нерастворимый *фибрин*, одновременно разрываются некоторые пептидные связи с образованием активных центров. В результате взаимодействия между ними образуются пространственная структура и студень, после чего быстро протекает синерезис.

Пенообразующая способность белков широко используется при приготовлении различных кондитерских изделий.

Растворы белков обладают теми же коллоидно-химическими свойствами, что и растворы других ВМС (светорассеяние, осмос, диффузия и др.); коэффициент диффузии молекул в воде колеблется в пределах  $10^{-12}$ – $10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с.

Специфическим коллоидно-химическим свойством белков является их *денатурация*. Денатурация белка заключается в нарушении конформации полипептидной цепи и внутримолекулярных взаимодействий без разрыва полипептидных связей, что приводит к утрате биологической активности белка, уменьшению его растворимости, а также к увеличению вязкости раствора белка. Денатурация может наблюдаться при термической обработке белков (варка яиц, мяса и рыбы, выпечка хлеба), при механическом воздействии в процессе превращения белка в пену (на границе раздела фаз), при обработке белка кислотой (скисание молока). Во всех случаях механизм денатурации один и тот же: разрыв слабых связей внутри макромолекул и разрушение нативной структуры белка.

Денатурация не является единственным характерным свойством белков. Как и растворы ВМС, растворы белков являются лиофильными, а значит, термодинамически устойчивыми системами. Устойчивость растворов белков может уменьшаться при добавле-

нии к ним электролитов, что в итоге приводит к выпадению белка в осадок (к его **высаливанию**).

Для высаливания белков необходимы более высокие концентрации электролитов, чем при коагуляции зелей: так, яичный альбумин выпадает в осадок из раствора только под действием полунасыщенного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а яичный глобулин – уже при полном насыщении этого раствора. В результате высаливания образуются волокна, хлопья или творожистый осадок. Высаливание связано с разрушением гидратной (сольватной) оболочки, окружающей макромолекулы ВМС.

Иногда высаливание и денатурация белков протекают одновременно, как, например, при дублении кожи. Дубление заключается в обработке кожи дубильными веществами, в состав которых входит танин, в диффузии их в кожу и в разрушении сольватной оболочки (высаливание) с разрывом слабых связей внутри макромолекул белков (денатурация). Позднее между макромолекулами белка образуются новые прочные связи, под действием которых волокнистые макромолекулы кожи сшиваются дубителем и возникает прочная пространственная структура.

При высаливании белков и других ВМС иногда наблюдается образование капель новой жидкой фазы, называемой *коацерватом*. Сам процесс выделения из раствора новой жидкой фазы, обогащенной ВМС, называется *коацервацией*. Причина коацервации заключается в способности некоторых ВМС (включая белки) образовывать в растворе ассоциаты, состоящие из нескольких макромолекул. При достижении определенных размеров и достаточной стабильности эти ассоциаты впоследствии могут формировать новую фазу. Коацервация может происходить при понижении температуры и не сопровождаться высаливанием. Позднее отдельные капли соединяются в более крупные агрегаты, и образуется слой с повышенным содержанием ВМС, способный к застудневанию.

Полиэлектролитами называют ВМС, в состав макромолекул которых входят способные к ионизации в растворе группы, которые могут быть кислотными и основными. Кислотную карбоксильную группу ( $-\text{COOH}$ ) содержит растворимая часть крахмала, а сульфогруппу ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) – растворимая часть агар-агара. Основные свойства полиэлектролитов определяются аминогруппой ( $-\text{NH}_2$ ). Белки являются наиболее распространенными полиэлектролитами;

имея в своем составе как кислотные ( $-\text{COOH}$ ), так и основные группы ( $-\text{NH}_2$ ), белки относятся к амфолитным полиэлектролитам.

Макромолекулы белков формируются из аминокислот ( $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$ ), при взаимодействии карбоксильных и аминогрупп которых образуются *пептидные связи* ( $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ ), формирующие *полипептидные цепи* белков ( $-\text{NH}-\text{C}(\text{R})\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{R})\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ ). Полипептидные цепи белков могут принимать множество микроскопических конформационных состояний, что обуславливает многообразие белков. Полипептидные цепи образуют *первичную структуру* белков, под которой понимают ковалентную структурную основу макромолекул и определенную последовательность аминокислотных остатков. Молекулярная масса макромолекул белков колеблется в пределах  $1,2 \cdot 10^4 - 10^6$  а. е. м.

Белки в их естественном состоянии называют *нативными*, а их коллоидно-химические свойства зависят от структуры макромолекул, которые могут быть *фибрилярными* или *глобулярными*.

Макромолекулы фибриллярных белков представляют собой полипептидные цепи, вытянутые вдоль оси; такие белки обычно нерастворимы в воде, их примером может служить *кератин*. В организме фибриллярные белки чаще всего выполняют механические функции; к таким белкам относятся *коллаген* и *желатин* – составные части кожи и сухожилий, а также *миозин*, входящий в состав мышц.

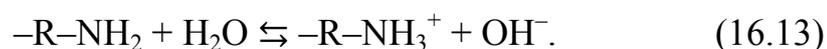
Способные к образованию глобул белки называют *глобулярными*, они характеризуются специфической формой свертывания полипептидной цепи в пространстве. Коллоидно-химические свойства у глобулярных белков проявляются в большей степени, чем у фибриллярных. Значительная часть полярных гидрофильных центров макромолекул белков находится снаружи глобул, что и определяет их гидрофильность, хорошую растворимость в воде и высокую реакционную способность. Глобулярные белки содержатся в крови, лимфе, протоплазме клеток; к ним относятся *альбумины* и *глобулины* яичного белка, молока, *сыворотка* крови, *пепсин* желудочного сока и др.

Кроме простых белков, состоящих из остатков аминокислот, существуют сложные белки, содержащие различные группы атомов. К таким белкам относятся: *гемоглобин*, в состав которого входит железопорфириновый комплекс (*гем*); *гликопротеиды*, содержащие в своем составе молекулы углеводов; содержащие

нуклеиновые кислоты *нуклеопротеиды*; *липопротеиды*, в состав которых входят молекулы жиров и стероидов. К биологическим ВМС относятся, помимо белков, *нуклеиновые кислоты*, которые содержатся во всех видах живой материи.

Химические свойства белков определяются не только химическим строением их полипептидной цепи, но и структурной организацией макромолекул белков.

Для белков характерен электрофорез, из чего можно заключить, что макромолекула белка в водном растворе имеет ДЭС, знак потенциалоопределяющих ионов которого зависит от свойств среды. В макромолекулах белков имеется два типа функциональных групп, способных к диссоциации в водной среде:



В кислой среде подавляется диссоциация кислотных групп белка и равновесие реакции (16.12) смещается в левую сторону, а реакции (16.13) – в правую сторону. Макромолекулы белка приобретают избыточный положительный заряд и становятся поликатионами, электрокинетический потенциал которых положителен ( $\zeta > 0$ ), а при электрофорезе они движутся к катоду. В щелочной среде подавляется диссоциация аминогрупп, равновесие реакции (16.13) смещается в левую сторону, а реакции (16.12) – в правую сторону. Макромолекулы белка приобретают отрицательный заряд и становятся полианионами ( $\zeta < 0$ ); при электрофорезе макромолекулы белка движутся к аноду.

Макромолекулы различных белков отличаются друг от друга числом функциональных групп, структурой ДЭС, а значит, величиной (а иногда и знаком)  $\zeta$ -потенциала. Вследствие этого они обладают различной электрофоретической подвижностью и могут быть разделены при помощи электрофореза.

При помощи рН среды можно изменять ионизирующую способность макромолекул белков. Поскольку константы диссоциации кислотных и основных групп белков не совпадают, число продиссоциировавших основных и кислотных групп макромолекул белка может быть одним и тем же только при определенном значении рН среды, которое отвечает *изоэлектрической точке* (ИЭТ), т. е. значению рН среды, при котором макромолекула белка не имеет ДЭС ( $\zeta = 0$ ). ИЭТ белков лежит в пределах рН от 2

(для пепсина) до 10,6 (для цитохрома С), но преимущественно ИЭТ белков соответствует кислой среде ( $pH < 7$ ). ИЭТ некоторых белков достигается при следующих значениях pH: пепсина (фермент желудочного сока) – 2,0; казеина (белок, образующийся при свертывании молока) – 4,6; альбумина яйца – 4,8; карбоксигемоглобина – 6,87; химотрипсина (фермент сока поджелудочной железы) – 8,6.

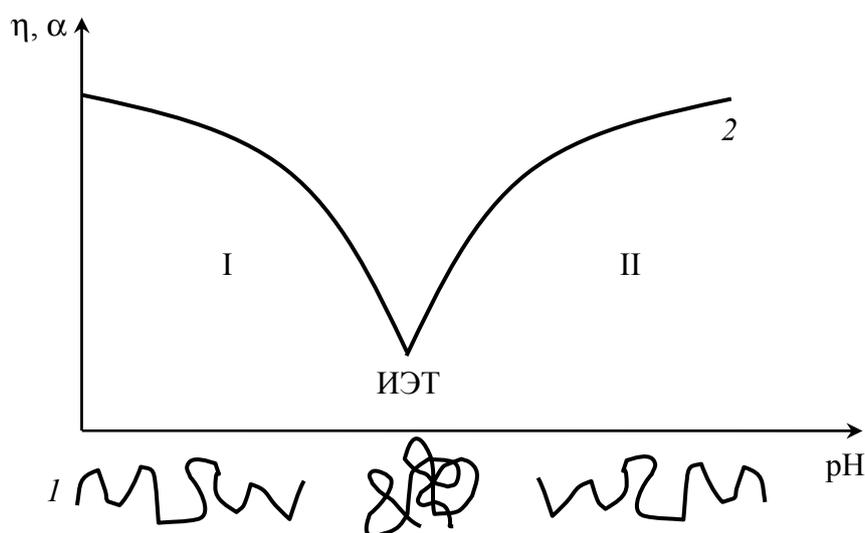


Рис. 16.4. Зависимость конформационного состояния белка (1), вязкости ( $\eta$ ) и степени набухания ( $\alpha$ ) от pH среды (2): I и II – области с pH соответственно меньше и больше ИЭТ

pH водного раствора белка определяет конформационное состояние его макромолекул, которое, в свою очередь, влияет на набухание белка и вязкость его раствора (рис. 16.4). При значении pH, равном или близком к ИЭТ, разноименно заряженные группы  $-\text{NH}_3^+$  и  $-\text{COO}^-$  притягиваются друг к другу и закручивают макромолекулу в глобулу, что до минимума снижает вязкость раствора белка, уменьшает его способность к набуханию и растворимость. При pH, смещенном по отношению к ИЭТ, подавляется диссоциация некоторых из функциональных групп: в кислой среде – карбоксильных, в щелочной – аминокрупп. В результате в растворе остаются одноименно заряженные ионы, которые отталкиваются, распрямляя макромолекулу белка. Распрямленные макромолекулы оказывают большое сопротивление жидкости, вследствие чего вязкость раствора увеличивается; набухаемость белка, а также его растворимость при этом возрастают.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ И УРАВНЕНИЯ

### Удельная поверхность

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{m} = \frac{6}{d\rho} = \frac{6D}{\rho} \qquad S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{V} = \frac{6}{d} = 6D$$

### Поверхностное натяжение

$$\sigma = \frac{G_S}{S} \qquad \sigma = \left( \frac{\partial G_S}{\partial S} \right)_{p, T, n_i \neq j} \qquad \sigma = -\frac{A'}{S} \qquad \sigma = \frac{F}{L}$$

### Уравнение Шишковского

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac)$$

### Поверхностная активность

$$g = -\left( \frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}$$

### Правило Дюкло – Траубе

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3,2$$

$$\frac{g_{n+m}}{g_n} = 3,2^m$$

$$\frac{c_n}{c_{n+m}} = 3,2^m$$

### Работа когезии

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{ж-г}}$$

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{т-г}}$$

$$W_{\text{ког}}^* = W_{\text{ког}} S$$

### Работа адгезии и уравнение Дюпре

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}$$

$$W_{\text{адг}}^* = W_{\text{адг}} S$$

$$W_{\text{а.п}} = W_{\text{адг}}^* + W_{\text{деф}}$$

### Закон Юнга

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}}{\sigma_{\text{ж-г}}}$$

$$\cos \Theta = \frac{2W_{\text{адг}} - W_{\text{ког}}}{W_{\text{ког}}}$$

### Уравнение Дюпре – Юнга

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж-г}}(1 + \cos \Theta)$$

$$W_{\text{адг}} = \frac{W_{\text{кор.}}}{2}(1 + \cos \Theta)$$

### Коэффициент растекания

$$f = W_{\text{адг}} - W_{\text{кор.}} = \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}} - \sigma_{\text{ж-г}}$$

### Правило Антонова

$$\sigma_{\text{ж}_1\text{-ж}_2}^{\text{нас}} = \sigma_{\text{ж}_2\text{-г}}^{\text{нас}} - \sigma_{\text{ж}_1\text{-г}}^{\text{нас}}$$

### Коэффициент шероховатости      Уравнение Венцеля – Дерягина

$$K_{\text{ш}} = \frac{S^{\#}}{S}$$

$$K_{\text{ш}} = \frac{\cos \Theta_{\text{ш}}}{\cos \Theta}$$

### Уравнение (закон) Лапласа

$$\Delta p = \sigma \frac{dS}{dV}$$

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r}$$

### Уравнение Жюрена

$$h = \frac{2\sigma_{\text{ж-г}} \cos \Theta}{R(\rho - \rho_0)g}$$

$$h = \frac{2\sigma_{\text{ж-г}} \cos \Theta}{R\rho g}$$

$$h \approx \frac{2\sigma_{\text{ж-г}}}{R\rho g}$$

### Капиллярная постоянная      Уравнение Томсона (Кельвина)

$$a = \sqrt{\frac{2\sigma_{\text{ж-г}} \cos \Theta}{\rho g}}$$

$$\ln \frac{p_r}{p_{\infty}} = \pm \frac{2\sigma V_M}{RT r}$$

### Пористость      Абсолютная адсорбция      Избыточная адсорбция

$$\Pi = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{общ}}} 100\%$$

$$a = \frac{n_{\text{пов}}}{S}$$

$$\Gamma = \frac{n_{\text{пов}} - n_{\text{об}}}{S}$$

### Уравнение Генри

$$a = K_{\Gamma} p$$

### Уравнение Фрейндлиха

$$a = K p^{1/n}$$

### Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$a = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}$$

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}$$

### Линейные формы уравнения Лэнгмюра

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{K a_{\infty}} \frac{1}{p}$$

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{K a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}} p$$

**Уравнение изотермы адсорбции БЭТ  
(Брунауэра – Эммета – Теллера)**

$$a = a_{\infty} K_{\text{БЭТ}} \frac{p / p_s}{(1 - p / p_s) [1 + (K_{\text{БЭТ}} - 1) p / p_s]}$$

**Линейная форма уравнения БЭТ**

$$\frac{p / p_s}{a(1 - p / p_s)} = \frac{1}{a_{\infty} K_{\text{БЭТ}}} + \frac{K_{\text{БЭТ}} - 1}{a_{\infty} K_{\text{БЭТ}}} \frac{p}{p_s}$$

**Адсорбционный потенциал**

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}$$

**Температурная инвариантность**

$$\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V = 0$$

**Коэффициент аффинности**

$$\left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)_V = \beta$$

**Основное уравнение теории объемного заполнения микропор**

$$a = a_{\infty} \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad \ln a = \ln a_{\infty} - \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^n \left[ \ln \frac{p_s}{p} \right]^n$$

**Уравнение Дубинина – Радushкевича**

$$\ln a = \ln a_{\infty} - \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \left[ \ln \frac{p_{\text{нас}}}{p} \right]^2$$

**Уравнение Гиббса**

$$-d\sigma = \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i$$

**Уравнение изотермы адсорбции Гиббса**

$$\Gamma_i = - \frac{a_i}{RT} \frac{d\sigma}{da_i} \quad \Gamma_i = - \frac{c_i}{RT} \frac{d\sigma}{dc_i} \quad \Gamma_i = - \frac{p_i}{RT} \frac{d\sigma}{dp_i}$$

**Правило уравнивания полярностей Ребиндера**

$$\varepsilon_A < \varepsilon_B < \varepsilon_C$$

$$\varepsilon_A > \varepsilon_B > \varepsilon_C$$

**Уравнение Ребиндера**

$$W_{\text{дисп}} = W_{\text{деф}} + W_{\text{ког}}$$

$$W_{\text{дисп}} = d^2(k_1 d + k_2 \sigma)$$

**Критерий Ребиндера – Щукина**

$$\sigma d^2 < bkT$$

**Молярная сольubilизация**

$$S_M = \frac{n_1}{n_2}$$

**Закон Ланжевена**

$$m \frac{d\vartheta}{dt} + \eta\vartheta = F_t + f(t)$$

**Закон Стокса**

$$B = 6\pi\eta r$$

**Уравнение Эйнштейна – Смолуховского**

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2Dt}$$

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2RTt}{N_A B}}$$

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RTt}{3N_A \pi \eta r}}$$

**Уравнение Эйнштейна**

$$D = \frac{kT}{B} = \frac{RT}{N_A B}$$

**Уравнение Стокса – Эйнштейна**

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{6\pi\eta N_A r}$$

**Уравнение Вант-Гоффа**

$$\pi = cRT$$

$$\pi = icRT$$

$$\pi = \nu kT = \nu \frac{RT}{N_A}$$

$$\pi = \frac{3\omega RT}{4\pi r^3 N_A \rho}$$

**Скорость седиментации**

$$\vartheta = \frac{V(\rho_{ДФ} - \rho_{ДСр})g}{B}$$

$$\vartheta = \frac{2(\rho_{ДФ} - \rho_{ДСр})gr^2}{9\eta}$$

**Константа скорости седиментации**

$$S_{сед} = \frac{\vartheta}{g} = \frac{V(\rho_{ДФ} - \rho_{ДСр})}{B}$$

$$S_{сед} = \frac{2r^2(\rho_{ДФ} - \rho_{ДСр})}{9\eta}$$

**Гипсометрический закон  
Лапласа**

$$v_h = v_0 \exp\left(-\frac{V(\rho_{ДФ} - \rho_{ДСр})gh}{kT}\right)$$

**Барометрическая формула  
Лапласа**

$$p_h = p_0 \exp\left(-\frac{V(\rho_{ДФ} - \rho_{ДСр})gh}{kT}\right)$$

**Гипсометрическая высота**

$$h_e = \frac{kt}{V(\rho_{ДФ} - \rho_{ДСр})g}$$

**Уравнение Геллера**

$$D = \frac{K}{\lambda^m}$$

**Уравнение Гельмгольца – Смолуховского**

$$\zeta = \frac{\vartheta\eta}{\varepsilon\varepsilon_0 H}$$

$$\zeta = \frac{\eta\vartheta_{об}}{\varepsilon\varepsilon_0 I}$$

### Уравнение Гельмгольца – Смолуховского

$$\zeta = \frac{\eta E_{\tau}}{\varepsilon \varepsilon_0 P} \varkappa \qquad \zeta = \frac{\eta E_{\text{сед}}}{\varepsilon \varepsilon_0 \varphi (\rho_{\text{ДФ}} - \rho_{\text{ДСр}}) g} \varkappa$$

### Уравнение Рэля

$$I_{\text{рас}} = \frac{24\pi^3 \nu V^2}{R^2 \lambda^4} \left( \frac{n_{\text{ДФ}}^2 - n_{\text{ДСр}}^2}{n_{\text{ДФ}}^2 + 2n_{\text{ДСр}}^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \Theta) I_0$$
$$I_{\text{рас}} = \frac{24\pi^3 \nu V^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_{\text{ДФ}}^2 - n_{\text{ДСр}}^2}{n_{\text{ДФ}}^2 + 2n_{\text{ДСр}}^2} \right)^2 I_0 \qquad D = \frac{24\pi^3 \nu V^2 l}{2,303 \lambda^4} \left( \frac{n_{\text{ДФ}}^2 - n_{\text{ДСр}}^2}{n_{\text{ДФ}}^2 + 2n_{\text{ДСр}}^2} \right)^2$$

### Закон Бугера – Ламберта – Бера

$$I_{\text{пр}} = I_0 \exp(-kcl) \qquad I_{\text{пр}} = I_0 \exp(-k^*vl)$$

### Закон Гука

$$\gamma = \frac{p}{E}$$

### Закон Ньютона

$$p = \eta \frac{d\vartheta}{dx} \qquad p = \eta \dot{\gamma}$$

### Модель Максвелла – Шведова

$$\gamma = \frac{p}{E} + \frac{p}{\eta} t = p \left( \frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} \right) \qquad \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{E} \frac{dp}{dt} + \frac{p}{\eta}$$

### Модель Кельвина – Фойгта

$$p = E\gamma + \eta \dot{\gamma} \qquad \frac{d\gamma}{dt} + \frac{E}{\eta} \gamma - \frac{p}{\eta} = 0$$

$$\gamma = \frac{p_0}{E} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right) \right] = \frac{p_0}{E} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]$$

### Уравнение Бингама

$$p = p_{\tau} + \eta^* \dot{\gamma}$$

### Пластическая вязкость

$$\eta = \eta^* + \frac{p_{\tau}}{\dot{\gamma}}$$

### Модель Оствальда – Вейля

$$p = k \dot{\gamma}^n$$

### Расклинивающее давление

$$\pi = p - p_0 = -\frac{1}{S} \left( \frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, n_i, S} dh$$

**Теория Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека**

$$U = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\varphi_\delta^2}{\lambda} e^{-\frac{h}{\lambda}} - \frac{A^*}{12\pi h^2} \quad U = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0 r \varphi_\delta^2 \ln \left[ 1 + e^{-\frac{h}{\lambda}} \right] - \frac{A^* r}{12\pi h^2}$$

**Порог коагуляции**

$$\gamma_M = \frac{c_{\text{эл}} V_{\text{эл}}}{V_{\text{золя}}}$$

**Коагулирующая способность**

$$\beta = \frac{1}{\gamma} = \frac{V_{\text{золя}}}{c_{\text{эл}} V_{\text{эл}}}$$

**Защитное число      Уравнение Гельмгольца – Смолуховского**

$$S = \frac{c_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_{\text{золя}}}$$

$$v = \frac{v_0}{1 + t / \tau_{1/2}}$$

**Правило Шульце – Гарди**

$$\gamma_{\text{Na}^+} : \gamma_{\text{Ca}^{2+}} : \gamma_{\text{Al}^{3+}} = 100 : 10 : 1 \quad \gamma_{\text{Cl}^-} : \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} : \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} = 100 : 10 : 1$$

**Кинетика быстрой коагуляции**

$$v = \frac{v_0}{1 + v_0 k_k t}$$

$$k_k = \frac{4kT}{3\eta} = \frac{4RT}{3\eta N_A}$$

**Уравнение Эйнштейна**

$$\eta = \eta_0 (1 + k\varphi)$$

**Кратность пены**

$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}} = \frac{V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}}{V_{\text{ж}}}$$

**Гидрофильно-олеофильное соотношение**

$$\text{ГОС} = \frac{W_{\text{М/В}}}{W_{\text{В/М}}} \quad \text{ГОС} = 1 + \frac{RT \ln K_{\text{В/М}}}{W_{\text{В}}} \quad \text{ГОС} = \left( \frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta} \right)^2$$

**Осмотическое давление  
растворов ВМС**

$$\pi = \frac{c}{M} RT + bc^2$$

**Уравнение Штаудингера**

$$\eta_{\text{уд}} = kMc \quad [\eta] = kM$$

**Уравнение Марка – Куна – Хаувинка**

$$[\eta] = kM$$

**Степень набухания**

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{V - V_0}{V_0}$$

# ЛИТЕРАТУРА

1. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1999.
2. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989.
3. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004.
4. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – 3-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Химия, 1995.
5. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2003.
6. Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Агар, 2003.
7. Захарченко, В. Н. Коллоидная химия / В. Н. Захарченко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1989.
8. Хаскова, Т. Н. Коллоидная химия: поверхностные явления и дисперсные системы / Т. Н. Хаскова, П. М. Кругляков. – Пенза: ПГАСА, 2003.
9. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979.
10. Моррисон, С. Р. Химическая физика твердых поверхностей / С. Р. Моррисон. – М.: Мир, 1980.
11. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – М.: Химия, 1976.
12. Физико-химическая механика дисперсных систем / под ред. Е. Д. Щукина [и др.]. – М.: МГУ, 1985.
13. Бибик, Е. Е. Реология дисперсных систем / Е. Е. Бибик. – Л.: Химия, 1981.
14. Зимон, А. Д. Занимательная коллоидная химия / А. Д. Зимон. – 3-е изд. – М.: РАДЭЖОН, 2000.
15. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение / А. А. Абрамзон. – Л.: Химия, 1975.

16. Мителл, К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / К. Мителл. – М.: Мир, 1980.
17. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М.: Госхимиздат, 1968.
18. Попор, Е. М. Структурно-функциональная организация белков / Е. М. Попор. – М.: Наука, 1992.
19. Сумм, Б. Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие / Б. Д. Сумм. – 2-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.
20. Савицкая, Т. А. Коллоидная химия: опорный конспект лекций / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков. – Минск: БГУ, 2009.
21. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – 2-е изд. – М.: Мир, 1984.

# ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

## **А**

Авогадро *9, 30, 122, 125, 163*

Антонов *36, 41, 296*

Архимед *126, 222*

## **Б**

Банкрофт *236*

Бер *157, 299*

Бингам *175, 299*

Блоджетт *19, 22*

Больцман *8, 108, 118, 122, 125, 134, 235*

Браун *66*

Брунауэр *8, 67, 68, 297*

Бугер *157, 299*

## **В**

Ван-дер-Ваальс *62, 280*

Вант-Гофф *66, 124, 125, 298*

Вейбулл *79*

Вейль *178, 299*

Веймарн *21*

Венцель *42, 296*

Видеманн *144*

Власенко *159*

## **Г**

Гамакер *7, 193, 194*

Гарди *21, 186, 201, 202, 229, 300*

Гаркинс *8, 40, 41*

Гартли *112*

Геллер *156, 160, 162, 298*

Гельмгольц *8, 45, 140, 141, 143–147, 150, 211, 298–300*

Генри *8, 60, 64, 69, 87, 296*

Гиббс *8, 10, 19, 24, 25, 51, 60, 82–89, 188, 191, 297*

Гриффин *237*

Грэм *20, 21*

Гуи *140, 141*

Гук *166, 167, 169, 170, 172, 173, 299*

## **Д**

Дерягин *4, 22, 42, 159, 191, 192, 296, 300*

Дорн *146, 147*

Дубинин *79, 80, 297*

Думанский *21*

Дюкло *31, 32, 89, 295*

Дюпре *33, 35, 39, 40, 188, 295, 296*

## **Ж**

Жюрен *47, 49, 296*

## **З**

Зигмонди *21, 159, 199*

Зидентопф *159*

## **И**

Ииджима *262*

## **К**

Каргин 21  
Квинке 145  
Кельвин 172, 173, 299  
Кён 137  
Коттрел 256  
Крафт 112  
Кругляков 237  
Кулон 166, 168, 169, 175  
Кун 283, 300

## **Л**

Ламберт 157, 299  
Ландау 4, 192, 300  
Ланжевен 120, 298  
Лаплас 45, 46, 48, 51, 134, 296, 298  
Ле Шателье 66  
Липатов 22  
Лукьянович 262  
Лэнгмюр 7, 8, 19, 22, 31, 60–69, 86, 88, 91, 92, 296

## **М**

Мак-Бен 112  
Максвелл 170, 171, 299  
Марангони 41  
Марк 283, 300  
Менделеев 20

## **Н**

Ньютон 166–170, 172, 175, 176, 178, 299

## **О**

Овербек 4, 192, 300  
Оден 130  
Оствальд 178, 299

## **П**

Панет 93, 137  
Перрен 21, 140, 141  
Песков 21, 182  
Плато 242, 243  
Поляни 71–73, 79

## **Р**

Радушкевич 80, 262, 297  
Ребиндер 21, 91, 92, 99, 100, 108, 164, 235, 236, 243, 297  
Рейнольдс 179  
Рейсс 143, 144  
Рэлей 21, 153, 154, 156, 160, 161, 163, 299

## **С**

Сведберг 21  
Сен-Венан 166, 168, 169, 175  
Смолуховский 119, 121, 122, 143–147, 150, 196, 210, 211, 298–300  
Стокс 122, 127, 211, 298

## **Т**

Теллер 8, 67, 68, 297  
Тиндаль 153, 158, 159  
Томсон (Кельвин) 50–52, 75, 76, 296  
Траубе 31, 32, 89, 236, 295

## **Ф**

Фарадей 20  
Фаянс 93, 137  
Фервей 4, 192, 300  
Фигуровский 227  
Фик 121  
Фойгт 172, 173, 299

Фрейдлих *61, 81, 181, 296*  
Фрумкин *21*

## **Х**

Хаувинк *283, 300*

## **Ч**

Чэпмен *140, 141*

## **Ш**

Шведов *170, 171, 175, 299*

Шишковский *7, 28, 30, 31, 88, 295*

Штаудингер *282, 300*

Штерн *104, 138, 140–142*

Шульце *21, 186, 201, 202, 229, 300*

## **Щ**

Щукин *108, 235, 297*

## **Э**

Эйнштейн *21, 119, 121, 122, 211, 215, 216, 298, 300*

Эммет *8, 67, 68, 297*

Эндо *262*

## **Ю**

Юнг *8, 36–40, 47, 166, 167, 265, 295, 296*

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

## **А**

Абляция 264  
Автоадсорбция 55  
Адагуляция 184  
Адгезив 33  
Адгезионная прочность 35  
Адгезия 33  
    работа 34, 35  
Адсорбат 55  
Адсорбент 55  
Адсорбтив 55  
Адсорбционный  
    объем 72  
    потенциал 72  
Адсорбция 55  
    абсолютная 59  
    избыточная 59, 60  
    изопикна 86  
    изотерма 61, 86  
    ионная 55  
    конкурентная 92  
    молекулярная 55  
    предельная 62, 65  
    физическая 59  
    химическая 59  
Амфолит 95  
Анионит 95  
Аутогезия 33  
Аффинное отношение 74  
Аэрозоль 251

## **Б**

Белки 289

глобулярные 292

фибриллярные 292

Броуновское движение 118

## **В**

Взвесь 213, 214

ВМС (полимер) 278

Время релаксации 172

Высаливание 291

Высота

    гипсометрическая 135, 298

Вязкость 168

    ньютоновская 176

    относительная 282

    пластическая 176, 299

    приведенная 283

    удельная 282

    характеристическая 283

## **Г**

Гетерогенность 14

Гетерокоагуляция 185

Гидродинамический объем 284

ГЛБ 236, 237

Глобула 280

Гомокоагуляция 185

ГОС 237, 240

Граница раздела фаз 23

Гранулирование 259, 261

## **Д**

Денатурация 290

Десорбция 55

Детергент *116*  
Деформация *164, 165*  
    скорость *167*  
Дилатансия *179*  
Диспергирование *98*  
Дисперсионная среда *13*  
Дисперсионный анализ *226*  
Дисперсная  
    система *12*  
    фаза *13*  
Дисперсность *14*  
Диффузия *120*  
ДОЕ *95*  
ДЭС *94*  
    строение *138, 139*

### **З**

Закон(ы)  
    Бугера – Ламберта –  
    Бера *157, 299*  
    Гука *166, 299*  
    Ланжевена *120, 298*  
    Лапласа *45, 134, 298*  
    Ньютона *167, 168, 299*  
    Стокса *122, 298*  
    Фика *121*  
Защитное число *199*  
«Золотое число» *199*  
Золь *102*  
    Гельмгольца *141*  
    Гуи *141*  
    Штерна *141*

### **И**

Изотермическая перегонка  
*52, 183*  
Изоэлектрическая точка *288*  
Инвариантность  
    температурная *73*

Ионит *95*  
Ионный обмен *55, 95*

### **К**

Канал Плато *242*  
Капилляр *47, 50*  
Капиллярная  
    конденсация *52, 75*  
    постоянная *50*  
Капиллярное давление *48*  
Капиллярные явления *47*  
Катионит *95*  
Керметы *274*  
Кипящий слой *260*  
ККМ *109*  
ККС *176, 222*  
Коагулирующая способность *198*  
Коагулятор *197*  
Коагуляция *184*  
    быстрая *197, 198, 210*  
    закономерности *200, 201*  
    концентрационная *200*  
    медленная *197, 210*  
    нейтрализационная *200*  
    ортокинетическая *196*  
    порог *197, 198*  
    скорость *209*  
Коалесценция *184*  
Коацерват *291*  
Коацервация *291*  
Когезионная прочность *34*  
Когезия *33*  
    работа *34*  
Коллоид *20*  
Коллоидная защита *199*  
Композиционные материалы *272*  
Конденсация *101, 102*  
    физическая *101*  
    химическая *102–105*

Константа  
БЭТ 69, 70  
Гамакера 193  
Генри 60  
Лэнгмюра 63  
седиментации 128  
Конус Тиндаля 153  
Конформация 280  
Коэффициент  
изотонический 124  
пропускания 153  
шероховатости 42  
Кривая  
Поляни 72, 73  
распределения 78, 132  
Кристаллоид 20  
Кристаллы жидкие 111  
Критерий Ребиндера –  
Щукина 108, 235  
КСУ 135

**Л**  
Лиотропные ряды 94  
«Лэнгмюра частокол» 30, 31,  
65

**М**  
Макроэлектрофорез 148  
Матрица (основа) 272  
Метод  
Геллера 162  
Рэля 161  
Микроэлектрофорез 150  
Микроэмульсия 228  
Мицелла 109  
Модуль Юнга 167  
Молекулярные сита 57  
Мутность 155  
Муть 214

**Н**  
Набухаемость 96  
Набухание 284  
степень 96, 284  
Нанокompозиты 274  
Нанотрубки 262  
оксидные 267  
углеродные 262  
Наполнитель 272  
Несмачивание 36  
Нефелометрия 163

**О**  
Оптическая плотность 153  
Осмоз 123

**П**  
ПАВ 29, 89  
классификация 89, 90  
Паста 222  
Пенoгасители 249  
Пенообразователи 244  
Пенопласты 270  
Пены  
жидкие 242  
кратность 243, 269  
твердые 269  
Пептизатор 105, 106  
Пептизация 105  
ПИ 93, 94  
ПИВ 28  
ПКС 217  
Пластичность 166  
Пленка 190  
Плоскость  
скольжения 139  
ПНВ 29  
Поверхностная  
активность 31

- диссоциация *136*  
 энергия *13*  
 Поверхностное натяжение *24*  
 Поверхностные явления *13*  
 Поверхностный слой *23*  
 Поверхность  
     гидрофилизация *43, 44*  
     гидрофильная *38*  
     гидрофобизация *43, 44*  
     гидрофобная *38*  
     кривизна *45*  
     лиофилизация *43*  
     лиофобизация *43*  
     межфазная *23*  
     олеофилизация *43, 44*  
     олеофильная *38*  
     олеофобизация *43, 44*  
     олеофобная *38*  
     раздела фаз *23*  
     удельная *15, 56, 57*  
 ПОИ *93*  
 Полимер *278*  
 Понизители твердости *100*  
 Пористость *58*  
 Поролоны *270*  
 Поропласты *270*  
 Порошки *256*  
 Поры *58*  
 Потенциал  
     адсорбционного слоя *139*  
     адсорбционный *72, 297*  
     оседания *147*  
     поверхности *138*  
     течения *145*  
     электрокинетический *139*  
 Правило(а)  
     Антонова *41, 296*  
     Банкрофта *236*  
     Дюкло – Траубе *31, 32, 235*  
     Кёна *137*  
     Плато *242, 243*  
     Ребиндера *92, 236*  
     Фаянса – Панета *93*  
     Шульце – Гарди *201, 300*  
 Прочность *166*  
 Псевдооживление *260*  
**Р**  
 Расклинивающее давление  
*190, 191, 299*  
 Растекание *36*  
     коэффициент *40*  
 Рекристаллизация *182, 184*  
 Реология *164*  
     1-я аксиома *166*  
     2-я аксиома *166*  
 Реопексия *181*  
**С**  
 САП *274*  
 Свет  
     отражение *152*  
     поглощение *152*  
     преломление *152*  
     рассеяние *152*  
 Седиментационно-диффузионное  
 равновесие *133, 134*  
 Седиментация *126*  
     анализ *130–133*  
     скорость *127*  
 Сенсibilизация *220, 221*  
 Синерезис *224, 288*  
 Система  
     грубодисперсная *17*  
     лиофильная *16*  
     лиофобная *17*  
     микродисперсная *17*  
     монодисперсная *129*

- полидисперсная *129, 130*
- свободнодисперсная *17*
- связнодисперсная *17*
- ультрамикродисперсная *17*
- Ситаллы *274*
- Смачивание *36*
  - избирательное *39*
  - иммерсионное *41, 42*
  - контактное *41*
  - нейтральное *36*
  - полное *36*
  - угол *36*
- Смог *251*
- СМС *237*
- СОЕ *96*
- Солюбилизат *114*
- Солюбилизатор *114*
- Солюбилизация *114*
  - молярная *115*
- Степень заполнения поверхности *62*
- Структурообразование *184*
  - критическая концентрация *222*
- Структуры
  - коагуляционно-тиксотропные *177*
  - конденсационно-кристаллизационные *176*
- Студень *286*
- Студнеобразование *286*
- Субстрат *33*
- Суспензия *213*
- Т**
- Текучесть *168*
- Тело(а)
  - Бингама (ВПТ) *175, 176*
  - Гука (ИУТ) *166, 167*
  - капиллярно-пористые *271*
  - Кельвина – Фойгта (ВУТ) *172, 173*
  - Максвелла (УВТ) *170, 171*
  - Ньютона (ИВТ) *167, 168*
  - Сен-Венана – Кулона (ИПТ) *168, 169*
- Теория
  - БЭТ *68, 69*
  - Гельмгольца – Перрена *140*
  - Гуи – Чэпмена *141*
  - ДЛФО *192–196, 300*
  - Лэнгмюра *61, 62*
  - объемного заполнения микропор *79*
  - Поляни *71, 72*
  - Рэля *153*
  - Смолуховского *210*
  - Штерна *138, 141*
- Термопреципитация *254*
- Термофорез *254*
- Тиксотропия *177, 180, 224*
- ТСУ *135*
- Тубулены *262*
- Турбидиметрия *160*
- У**
- Ультрамикроскоп *159*
- УНТ *262*
- Упругость *166*
- Уравнение
  - Бингама *175, 299*
  - БЭТ *69, 70, 297*
  - Вант-Гоффа *124, 125, 298*
    - изобары *66*
  - Венцеля – Дерягина *42, 296*
  - Геллера *156, 298*
  - Гельмгольца – Смолуховского *143, 144, 146, 211, 298, 300*

- Генри 60, 87, 296  
Гиббса 82–84, 297  
    фундаментальное  
    82, 83  
Дубинина –  
    Радушкевича 80  
Дюпре 35, 295  
Дюпре – Юнга 39, 40, 296  
Жюрена 49, 296  
Лапласа 45, 296  
Лэнгмюра 63, 64, 91, 296  
Марка – Куна –  
    Хаувинка 283, 300  
Одена 130  
Оствальда – Вейля 178  
Ребиндера 99, 297  
Рэля 154, 156, 299  
Стокса – Эйнштейна 122,  
    212  
Томсона (Кельвина) 51,  
    75, 296  
Фрейндлиха 61, 81, 296  
Шишковского 30, 88, 295  
Штаудингера 282, 300  
Эйнштейна 215, 216, 300  
Эйнштейна – Смолухов-  
    ского 121–123, 298  
Юнга 38, 295  
Устойчивость  
    агрегативная 183  
    седиментационная 182  
    факторы 188–190
- Ф**  
Физико-химическая  
    механика 164  
Флокула 186  
Флокулянт 185  
Флокуляция 185  
Флуидизация 259  
    агрегативная 260  
Фотофорез 254
- Э**  
Эксфолиация 277  
Эластичность 172  
Электролиты  
    индифферентные 202–205  
    неиндифферентные 205–209  
Электроосмос 143  
Электрофорез 142  
Эмульгаторы 235  
Эмульсионная пленка 229  
Эмульсия 227  
Эффект  
    Дорна 147, 215  
    Квинке 145  
    Марангони 41  
    Ребиндера 100  
Эффективный диаметр 15

# СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....                                                                                                    | <b>3</b>  |
| <b>ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ<br/>ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН</b> .....                                                         | <b>6</b>  |
| <b>Раздел 1. ВВЕДЕНИЕ В КОЛЛОИДНУЮ НАУКУ</b> .....                                                                          | <b>12</b> |
| 1.1. Определение предмета и основные понятия .....                                                                          | 12        |
| 1.2. Признаки дисперсных систем .....                                                                                       | 14        |
| 1.3. Классификация дисперсных систем .....                                                                                  | 16        |
| 1.4. Классификация поверхностных явлений .....                                                                              | 19        |
| 1.5. Основные этапы развития коллоидной науки .....                                                                         | 20        |
| <b>Часть I. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ</b> .....                                                                                 | <b>23</b> |
| <b>Раздел 2. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ<br/>ЯВЛЕНИЙ</b> .....                                                              | <b>23</b> |
| 2.1. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение .....                                                                   | 23        |
| 2.2. Изотермы поверхностного натяжения водных рас-<br>творов. Уравнение Шишковского .....                                   | 28        |
| 2.3. Поверхностная активность поверхностно-активных<br>веществ. Правило Траубе – Дюкло .....                                | 31        |
| 2.4. Адгезия, аутогезия и когезия. Уравнение Дюпре .....                                                                    | 33        |
| 2.5. Смачивание и растекание жидкости. Закон Юнга.<br>Правило Антонова.....                                                 | 36        |
| 2.6. Смачивание реальных твердых тел. Модификация<br>свойств поверхностей при помощи поверхностно-<br>активных веществ..... | 42        |
| <b>Раздел 3. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ</b> .....                                                                                  | <b>45</b> |
| 3.1. Кривизна межфазной поверхности. Избыточное дав-<br>ление. Уравнение Лапласа.....                                       | 45        |
| 3.2. Капиллярные явления. Капиллярное давление. Урав-<br>нение Жюрена .....                                                 | 47        |

|                                                                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3. Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Уравнение Томсона (Кельвина) | 50        |
| <b>Раздел 4. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ГАЗ»</b>                                    | <b>55</b> |
| 4.1. Основные понятия. Классификация адсорбентов                                                          | 55        |
| 4.2. Виды адсорбции и способы ее выражения                                                                | 59        |
| 4.3. Мономолекулярная адсорбция. Теория Лэнгмюра                                                          | 60        |
| 4.4. Теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра – Эммета – Теллера                                       | 67        |
| 4.5. Потенциальная теория адсорбции Поляни                                                                | 71        |
| 4.6. Капиллярная конденсация                                                                              | 74        |
| 4.7. Теория объемного заполнения микропор                                                                 | 78        |
| <b>Раздел 5. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ «ЖИДКОСТЬ – ГАЗ»</b>                                        | <b>82</b> |
| 5.1. Адсорбция по Гиббсу. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса                                             | 82        |
| 5.2. Экспериментальное определение адсорбции по Гиббсу. Анализ адсорбционного уравнения Гиббса            | 84        |
| 5.3. Классификация поверхностно-активных веществ по их строению                                           | 89        |
| <b>Раздел 6. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ»</b>                               | <b>91</b> |
| 6.1. Молекулярная адсорбция из растворов. Правило уравнивания полярностей Ребиндера                       | 91        |
| 6.2. Адсорбция ионов из растворов электролитов на твердой поверхности                                     | 93        |
| 6.3. Ионообменная адсорбция. Иониты. Очистка сточных вод                                                  | 95        |
| <b>Часть II. ПОЛУЧЕНИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ</b>                                     | <b>98</b> |
| <b>Раздел 7. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ</b>                                                      | <b>98</b> |
| 7.1. Диспергирование                                                                                      | 98        |
| 7.2. Физическая и химическая конденсация                                                                  | 101       |
|                                                                                                           | 313       |

|                                                                                                   |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.3. Пептизация, ее виды.....                                                                     | 105        |
| 7.4. Лиофильные дисперсные системы. Мицеллы, их виды. Критическая концентрация мицеллообразования | 107        |
| 7.5. Фазовая диаграмма раствора коллоидного поверхностно-активного вещества.....                  | 111        |
| 7.6. Критическая концентрация мицеллообразования, способы ее определения .....                    | 112        |
| 7.7. Солюбилизация, ее механизмы .....                                                            | 114        |
| <b>Раздел 8. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....</b>                        | <b>118</b> |
| 8.1. Броуновское движение.....                                                                    | 118        |
| 8.2. Диффузия.....                                                                                | 120        |
| 8.3. Осмотическое давление зольей.....                                                            | 123        |
| 8.4. Седиментация.....                                                                            | 126        |
| 8.5. Применение седиментационного анализа для определения размеров частиц дисперсной фазы .....   | 129        |
| 8.6. Седиментационно-диффузионное равновесие .....                                                | 133        |
| <b>Раздел 9. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ.....</b>       | <b>136</b> |
| 9.1. Формирование двойного электрического слоя .....                                              | 136        |
| 9.2. Модели строения двойного электрического слоя .....                                           | 137        |
| 9.3. Прямые и обратные электрокинетические явления....                                            | 142        |
| 9.4. Макро- и микроэлектрофоретические методы определения электрокинетического потенциала .....   | 148        |
| <b>Раздел 10. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....</b>                                      | <b>151</b> |
| 10.1. Общая характеристика оптических явлений в дисперсных системах .....                         | 151        |
| 10.2. Рассеяние света. Уравнение Рэлея.....                                                       | 153        |
| 10.3. Поглощение света дисперсными системами .....                                                | 157        |
| 10.4. Оптические методы анализа дисперсных систем .....                                           | 158        |
| <b>Раздел 11. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....</b>                                   | <b>164</b> |
| 11.1. Основные понятия реологии. Идеальные реологические элементы.....                            | 164        |
| 11.2. Модели реологических свойств реальных тел .....                                             | 170        |

|                                                                                     |                |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 11.3. Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам .....    | 176            |
| <b>Раздел 12. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....</b>                 | <b>182</b>     |
| 12.1. Виды устойчивости дисперсных систем .....                                     | 182            |
| 12.2. Факторы устойчивости дисперсных систем .....                                  | 188            |
| 12.3. Теория устойчивости и коагуляции дисперсных систем ДЛФО .....                 | 190            |
| 12.4. Коагуляция. Порог коагуляции. Факторы, вызывающие коагуляцию гидрозолей ..... | 197            |
| 12.5. Закономерности коагуляции гидрозолей электролитами. Виды коагуляции .....     | 199            |
| 12.6. Индифферентные и неиндифферентные электролиты .....                           | 202            |
| 12.7. Быстрая и медленная коагуляция. Теория Смолуховского .....                    | 209            |
| <br><b>Часть III. ВИДЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....</b>                                  | <br><b>213</b> |
| <b>Раздел 13. СИСТЕМЫ С ЖИДКОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ .....</b>                       | <b>213</b>     |
| 13.1. Суспензии, их классификация и свойства .....                                  | 213            |
| 13.2. Седиментационная и агрегативная устойчивость суспензий .....                  | 217            |
| 13.3. Методы разрушения разбавленных суспензий .....                                | 220            |
| 13.4. Пасты, их свойства, устойчивость и разрушение .....                           | 222            |
| 13.5. Дисперсионный анализ .....                                                    | 226            |
| 13.6. Эмульсии, их классификация, свойства и применение .....                       | 227            |
| 13.7. Способы получения и разрушения эмульсий .....                                 | 232            |
| 13.8. Жидкие пены .....                                                             | 242            |
| <br><b>Раздел 14. СИСТЕМЫ С ГАЗООБРАЗНОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ .....</b>             | <br><b>251</b> |
| 14.1. Аэрозоли, их классификация и свойства .....                                   | 251            |
| 14.2. Порошки .....                                                                 | 256            |
| 14.3. Углеродные и оксидные нанотрубки .....                                        | 262            |
|                                                                                     | 315            |

|                                                                                       |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Раздел 15. СИСТЕМЫ С ТВЕРДОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ .....                               | 269        |
| 15.1. Твердые пены .....                                                              | 269        |
| 15.2. Капиллярно-пористые тела.....                                                   | 271        |
| 15.3. Композиционные материалы.....                                                   | 272        |
| 15.4. Наноккомпозиты.....                                                             | 274        |
| <br>                                                                                  |            |
| Раздел 16. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ                                              | 278        |
| 16.1. Коллоидная химия высокомолекулярных соединений.....                             | 278        |
| 16.2. Структура макромолекул и свойства растворов высокомолекулярных соединений ..... | 279        |
| 16.3. Набухание.....                                                                  | 284        |
| 16.4. Студни, их образование и свойства.....                                          | 286        |
| 16.5. Белки .....                                                                     | 289        |
| <br>                                                                                  |            |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ И УРАВНЕНИЯ.....</b>                                  | <b>295</b> |
| <br>                                                                                  |            |
| <b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>                                                                | <b>301</b> |
| <br>                                                                                  |            |
| <b>ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ.....</b>                                                         | <b>303</b> |
| <br>                                                                                  |            |
| <b>ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.....</b>                                                      | <b>306</b> |

Учебное издание

**Клындюк Андрей Иванович**

## **ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ**

Учебное пособие

Редактор *Е. С. Ватеичкина*  
Корректор *Е. С. Ватеичкина*  
Компьютерная верстка *П. В. Прохоровская*

Подписано в печать 05.04.2011. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 18,4. Уч.-изд. л. 15,0.  
Тираж 250 экз. Заказ .

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических  
и информационных технологий учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.  
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Переплетно-брошюровочные процессы  
произведены в ОАО «Полиграфкомбинат им. Я. Коласа».  
220600. Минск, Красная, 23. Заказ .